PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ROCZNIK XIX LIPIEC — SIERPIEŃ 1935 7—8

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Oznaczanie cynku w stopach miedzi, zawierających poniżej 0,5% cynku

Dosage du zinc dans les alliages cuivriques contenant au-dessous de 5% de *Zn*.

CHRISTO NIKOŁOW

Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Analityczny

Komunikat 69

Nadeszło 27 czerwca 1935

Ogólnie stosowane metody oznaczania cynku w stopach miedzi polegają na wydzieleniu cynku:

1) z roztworu obojętnego — w postaci fosforanu,
2) z roztworu alkalicznego — zapomocą elektrolizy,
3) z roztworu zakwaszonego kwasem octowym—zapomocą siarkowodoru.

Przed przystąpieniem do oznaczania *Zn* należy zawsze usunąć z roztworu *Sn*, *Cu*, *Pb*, *Fe*, *Al* i *Ni*.

Jeżeli zawartość cynku w miedzi przewyższa 0,5%, do oznaczenia *Zn* wystarcza naważka 1 — 2 gramowa, z której usunięcie miedzi drogą elektrolityczną nie jest zbyt uciążliwe; z tej samej naważki oznacza się również *Cu*, *Pb*, *Fe*, *Al*, *Ni* i *Sn*.

Usunięcie miedzi ze stopów, zawierających poniżej 0,5% *Zn*, jest bardziej kłopotliwe, gdyż naważka waha się wtedy — w zależności od zawartości cynku — od 5 do 10 *g*. Wydzielenie miedzi z próbki 5-gramowej — przy przyśpieszonej elektrolizie — trwa conajmniej 6 *godz;* z próbki 10-gramowej — odpowiednio dłużej. Dlatego też szybkie oznaczenie cynku w stopach miedzi zapomocą jednej z dotychczas stosowanych metod jest rzeczą trudną do osiągnięcia, a znalezienie nowej metody, skracającej czas trwania analizy, stało się kwestją bardzo ważną.

Do opracowania metody, opisanej poniżej, przyczyniło się spostrzeżenie, uczynione podczas sprawdzania metody Ehrenberg'a oznaczania Al_2O_3 w glinie[1]), opartej na rozpuszczaniu glinu w roztworze chlorku miedziowego. Zauważono mianowicie, że jeżeli do cozpuszczania glinu wziąć niedostateczną ilość chlorku miedziowego, wtedy cała miedź wytrąca się z roztworu w postaci miedzi metalicznej, a część glinu pozostaje nierozpuszczona: roztwór odbarwia się i staje się klarowny.

Po tem spostrzeżeniu należało ustalić warunki, w których strącenie *Cu* zachodzi ilościowo, czyli określić:

1) ilość *Al* metalicznego, potrzebnego do strącenia z roztworu 1 *g* miedzi;
2) kwasowość roztworu, zawierającego miedź;
3) czas trwania reakcji strącania miedzi.

W celu rozwiązania zagadnienia pierwszego za punkt wyjścia wzięto stosunki ciężaiów atomowych:

$$26{,}97\ g\ Al \text{ odpowiada } 63{,}57\ g\ Cu$$

$$1\ g\ Cu — \frac{26{,}97}{63{,}57} = 0{,}4243\ g\ Al$$

Ponieważ przy każdej reakcji chemicznej, gdzie chodzi o strącanie osadów, odczynnik strącający powinien być użyty w nadmiarze, przyjęto tę ilość glinu z nadmiarem około 50% — czyli okrągło 0,6 *g Al* na każdy gram *Cu*, obecnej w roztworze.

Aby rozwiązać zagadnienia drugie i trzecie, czyli określić kwasowość środowiska i czas trwania reakcji, rozpuszczono 2 *g* miedzi elektrolitycznej w zlewce na 400 cm^3 w kwasie azotowym (1,20). Po rozpuszczeniu odparowano roztwór do konsystencji gęstego syropu, aby możliwie dokładnie usunąć kwas azotowy, który może zatrzymać pewną ilość miedzi w roztworze. Po ostygnięciu pozostałość zwilżono kilku kroplami kwasu solnego (1 : 1), zadano 100 częściami ciepłej wody dystylowanej i ogrzewano do rozpuszczenia soli.

Po ostudzeniu roztworu wsypano doń 1,2 *g* opiłków glinu elektrolitycznego i odstawiono na parę minut — w tych warunkach reakcja prawie, że nie zachodzi. Wówczas zaczęto dodawać centymetrami *HCl* (1 : 1). W miarę dodawania kwasu reakcja zaczyna zachodzić — po dodaniu 8 cm^3 *HCl* — zachodzi dość żwawo: glin przechodzi do roztworu, jednocześnie miedź wytrąca się w postaci gąbczastej masy, która po zamieszaniu pałeczką szklaną rozbija się i opada na dno. W miarę

[1]) Z. angew. Chem. **45**, 91 (1932).

odbarwiania się roztworu reakcja słabnie, pod koniec zachodzi bardzo powoli. Po upływie 1 *godz* od chwili dodania całej ilości kwasu solnego roztwór staje się zupełnie bezbarwny i praktycznie biorąc, miedź jest już całkowicie wytrącona; na dnie zlewki pozostają małe ilości nierozpuszczonego glinu.

Po odsączeniu wytrąconej miedzi i zadaniu przesączu amoniakiem — roztwór nabiera zaledwie dostrzegalnego koloru niebieskiego, co wskazuje na zatrzymanie w roztworze śladów miedzi; nie przeszkadza to jednak w dalszej pracy nad oznaczeniem cynku.

Streszczając wyniki powyższych doświadczeń możemy powiedzieć:

1) do wytrącenia z roztworu 1 *g* miedzi elektrolitycznej wystarcza w zupełności 0,6 *g* *Al;*
2) roztwór na każde 100 cm^3 powinien zawierać 8 cm^3 *HCl* (1 : 1);
3) czas trwania reakcji strącania miedzi nie przekracza 1 *godz.*

Po ustaleniu tych faktów przystąpiono do sprawdzenia metody, które polegało na oznaczeniu cynku w roztworze miedzi elektrolitycznej, zawierającym 5 *g* *Cu* i 0,024 *g* cynku.

W tym celu przyrządzono roztwór chemicznie czystego cynku *Merck'a*, rozpuszczając — 0,5 *g* *Zn* w *HCl* (1 : 1), otrzymany roztwór rozcieńczono do 200 cm^3. Z tego roztworu odpipetowano próbki po 10 cm^3 i strącano z nich cynk siarkowodorem. Otrzymany *ZnS* po odsączeniu i przemyciu zamieniano przez spalanie i wyprażenie na *ZnO*. Po przeliczeniu na *Zn* otrzymano jako przeciętną z trzech oznaczeń 0,0242 *g* cynku w 10 cm^3 roztworu (tablica 1).

TABLICA 1.

Wzięto do analizy	Znaleziono w gramach		
Roztwór cynku w cm^3	Zn O	Zn	Przeciętnie
10	0,0308	0,0247	
10	0,0294	0,0236	0,0242
10	0,0303	0,0243	

Następnie odważono 5 *g* miedzi elektrolitycznej, niezawierającej cynku, do zlewki na 400 cm^3, dodano 10 cm^3 roztworu cynku o znanej zawartości *Zn* i zadano kwasem azotowym (1,20). Po rozpuszczeniu miedzi odparowano do konsystencji gęstego syropu. Po ostudzeniu zwilżono pozostałość rozcieńczonym *HCl* (1 : 1), zadano 100 cm^3 ciepłej wody i ogrzewano dalej aż do rozpuszczenia soli rozpuszczalnych i otrzymania klarownego roztworu. Po ostudzeniu dodano 3 *g* opiłków aluminjowych (niezawierających cynku) 8 cm^3 *HCl* (1 : 1). Po wytrąceniu miedzi i odbarwieniu roztworu (po upływie około 1 *godz* od chwili dodania kwasu solnego) rozbito mocno osad pałeczką szklaną, odsączono *Cu* przez sączek z białą opaską, dekantując, i przemyto gorącą wodą dystylowaną, zakwaszoną *HCl* (1%). Do przesączu dodano 20 *g* kwasu winowego, zobojętniono amoniakiem w małym nadmiarze, dodano 50 cm^3 kwasu octowego lodowatego, ogrzano do 60÷70°, dodano 5 cm^3 wody, nasyconej SO_2 i przepuszczano w ciągu 30 *min* silny strumień siarkowodoru.

Po opadnięciu osadu, pozostawiono przez noc, odsączono przez ścisły sączek, osad przeniesiono na sączek i przemyto 3% roztworem kwasu octowego, nasyconego H_2S. Przesącz odrzucono. Osad na sączku traktowano gorącym *HCl* (1 : 10) i przemyto dokładnie gorącą wodą.

Przesącz zobojętniono amoniakiem, dodając go w małym nadmiarze, zadano 40 cm^3 kwasu octowego lodowatego, ogrzewano do 60÷70°, zadano 3 cm^3 kwasu siarkawego i przez 30 *min* przepuszczano silny strumień siarkowodoru.

Po odsączeniu i rozpuszczeniu osadu jak wyżej, strącono *ZnS* po raz trzeci w ten sam sposób.

Osad pozostawiono przez noc, odsączono przez ścisły sączek i przemyto 3% CH_3COOH nasyconym H_2S. Następnie spalono ostrożnie sączek i wyprażono silnie osad (w temperaturze 900°); po ostygnięciu zważono jako *ZnO* i przeliczono na cynk.

Jak wskazują wyniki, podane w załączonej tablicy 2, różnice oznaczeń nie przekraczają błędu doświadczenia.

W przypadku, gdy stop miedzi zawiera cynę, należy przed strąceniem miedzi zapo-

TABLICA 2.

Wzięto do analizy w gramach		Znaleziono		
Cu elektrolit.	Zn w roztworze	Zn O	Zn	Różnica
5	0,0242	0,0300	0,0241	—0,0001
5	0,0242	0,0297	0,0239	—0,0003
5	0,0242	0,0303	0,0245	+0,0003

TABLICA 3.

Wzięto do analizy w gramach		Znaleziono		
Stop miedzi zawierający Sn	Zawartość Zn w stopie	Zn O	Zn	Różnica
5	0,0140	0,0177	0,0142	+0,0002
5	0,0140	0,0172	0,0138	—0,0002
5	0,0140	0,0175	0,0145	+0,9005

mocą glinu usunąć *Sn* w zwykły sposób: przez rozpuszczenie próbki w kwasie azotowym, wytrącenie *Sn* w postaci kwasu metacynowego i odsączenie.

Wyniki analizy stopu miedzi, zawierającego cynę i cynk zestawione są w załączonej tablicy 3.

Różnice pomiędzy poszczególnemi oznaczeniami cynku zawarte są w granicach błędów doświadczenia.

RESUME.

La séparation électrolytique du cuivre en train de l'analyse d'un aliage de cuivre contenant un pourcentage de zinc peu élevé causant une perte de temps bien considérable, l'auteur propose une nouvelle méthode de dosage du zinc, basée sur le principe de la séparation du cuivre à l'aide de limaille d'aluminium chimiquement pure.

Si l'aliage de cuivre contient de l'étain il faut l'éloigner avant la séparation du cuivre à la manière souvent usité, sous forme de SnO_2.

Miano stałych tłuszczów zwierzęcych i ich mieszanin II.

Le titre des graisses solides et de leurs mélanges II.

ADAM KOSS

Zakład Technologji Chemicznej Środków Leczniczych Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego w Warszawie
Kierownik Zakładu prof. inż. ADAM KOSS

Nadeszło 30 czerwca 1935

W artykule I, traktującym o mianie stałych tłuszczów zwierzęcych i ich mieszanin[1]), potwierdzono w sposób dostatecznie przekonywający znany zresztą już dawniej fakt zależności miana od metody jego oznaczenia (według Finkenera, Żukowa, Wolfbauera) przy zachowaniu racjonalnych warunków doświadczenia. Zasługuje na podkreślenie, że porównawcze te oznaczenia zostały wykonane pod bezpośredniem kierownictwem jednej osoby.

Pierwszeństwo oddano metodzie Finkenera głównie naskutek własnego materjału doświadczalnego, przytoczonego zresztą tylko częściowo w tablicy 1 poprzedniego artykułu. Metodę tę stosowano w postaci, zmienionej przez A. Kossa; dzięki temu zyskuje ona na dogodności, nie tracąc nic ze swej dokładności.

W tym samym artykule I ujawniono również wpływ na miano tłuszczu: powietrza i wilgoci oraz wielokrotności topienia kwasów. Osiągnięte wyniki nie pokrywają się naogół z danemi K. Amthora i J. Zinka[2]) i wykazują, że sumaryczny wpływ czynników zewnętrznych na miano kwasów zależy przedewszystkiem od pochodzenia tłuszczu.

Jako materjał wyjściowy do badań, opisanych w artykule I, służyły tłuszcze: wieprzowy, barani, wołowy, kozłowy, koński (tylko część stała); są to, przynajmniej w naszych warunkach, najważniejsze pod względem technicznym tłuszcze zwierzęce. Badania tłuszczów: wieprzowego i kozłowego były wykonywane dwukrotnie, za każdym razem w odmiennych warunkach, ze względu na wyjątkową wagę tych surowców — pierwszego dla celów spożycia, obydwóch dla przemysłu.

Wspominany wielokrotnie w poprzednim artykule A. Żukow przytacza wprawdzie w swych licznych publikacjach na temat miana tłuszczów nader bogaty materjał doświadczalny[3]), ale, niestety, osiągnięty głównie przy pomocy jego własnej metody. Natomiast danych porównawczych o tej kwestji znajduje się w pracach A. Żukowa naogół bardzo niewiele. Według tych skąpych materjałów wyniki oznaczeń metodą Żukowa i Wolfbauera mają być najzupełniej zgodne[4]); są one jakoby wyższe o $0{,}10^0$ — $0{,}20^0$ od wyników według N. Tatego i również wyższe o $0{,}30^0$ — $0{,}70^0$ od wyników według Dalicana[5]). Inni autorzy poświęcili jeszcze mniej uwagi zagadnieniu porównywalności metod oznaczenia miana; wreszcie należy stwierdzić zupełny brak w dostępnej literaturze systematycznych prac porównawczych o metodzie Finkenera. Ponieważ kwestja wprowadzenia jednej uniwersalnej metody nie posunęła się, pomimo licznych zabiegów, również ani o krok naprzód, — pozostaje w tym stanie rzeczy tylko wykonanie szeregu oznaczeń porównawczych, pozwalających ocenić w sposób dostatecznie przekonywający wartość metod najbardziej rozpowszechnionych: Finkenera, Żukowa, Wolfbauera. Niniejsza praca ma, poza innemi celami, wypełnić i tę lukę.

[1]) Przemysł Chem. **19**, 75, (1935).

[2]) Chem. Zentr. (1892), II, 1050; Lab. Vfr. **31**, 534, (1892), Strassburg i. E.

[3]) Chem. Ztg. **25**, 1111, (1901).

[4]) D. Holde — L. Gautier, Traité d'Analyse etc. (1909), 348.

[5]) jak pod 3.

Część doświadczalna.

Badania wykonano nad temi samemi pięcioma tłuszczami, o których jest mowa w artykule I.

W celu zwiększenia materjału doświadczalnego zastosowano do oznaczeń nie tylko kwasy z tłuszczów indywidualnych, lecz również następujące mieszaniny podwójne tychże kwasów: 100% A + 0% B, 90% A + + 10% B, ..., 10% A + 90% B, 0% A + + 100% B, jeżeli A i B są kwasami jakichkolwiek dwóch tłuszczów z pośród pięciu wziętych do badań, przytem składnik B jest wyżej krzepnący. Przy zachowaniu takich stosunków otrzymano z każdej mieszaniny podwójnej szereg, zawierający teoretycznie jedenaście kombinacyj, a w rzeczywistości dziewięć, gdyż kombinacja pierwsza i ostatnia w każdym szeregu stanowi kwasy tłuszczów indywidualnych. W ten sposób sumaryczna ilość oznaczeń według jednej metody wyniosła 5 . 2 . 9 + 5 = 95, a według trzech metod 95 . 3 = 285. Prócz celów porównawczych, przyrządzanie mieszanin miało na widoku jeszcze inne zagadnienie, o którem mowa niżej.

W załączonej tablicy 1 znajdują się nazwy tłuszczów, symbole wydzielonych z nich wolnych kwasów w porządku wzrastającego miana, wreszcie — wysokość miana według: Finkenera (zmod.), Żukowa, Wolfbauera

Tablica 1.

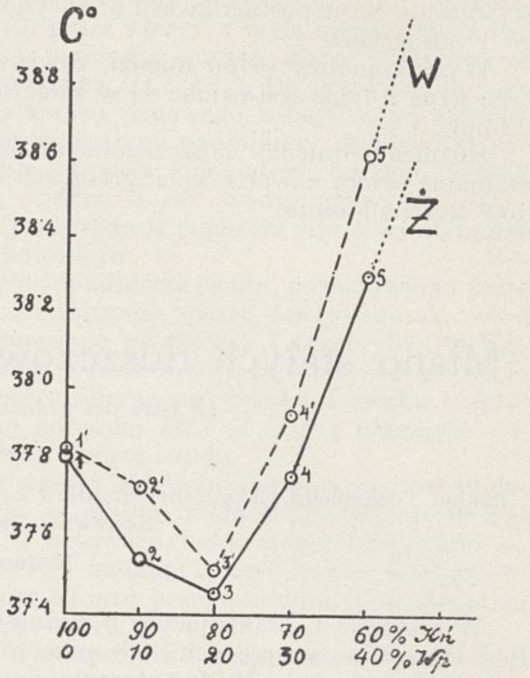
Nr.	Nazwa tłuszczu	Symbol wolnych kwasów	Miano w C⁰ według		
			Finkenera (zmod.)	Żukowa	Wolfbauera
1	koński	Kń	35.32	37,82	37,84
2	wieprzowy	Wp	41,01	42,60	42,95
3	wołowy	Wł	43,63	44,90	45,05
4	kozłowy	Kz	47,21	49,05	49,27
5	barani	Br	50,13	51,19	51,36

Przy zastosowaniu mieszanin podwójnych i przytoczonych symbolów otrzymuje się następujący schemat tablic, jako całokształt pracy:

1) Kń·Wp.
2) Kń·Wł. 5) Wp·Wł.
3) Kń·Kz. 6) Wp·Kz. 8) Wł·Kz.
4) Kń·Br. 7) Wp·Br. 9) Wł·Br. 10) Kz·Br.

Szczegółowy wynik oznaczeń jest zebrany w dziesięciu umieszczonych niżej tablicach (2 — 11); ich treść nie wymaga specjalnych wyjaśnień. Wystarczy zaznaczyć, że rubryki: piąta, siódma i dziewiąta podają w minutach okres trwania miana (temperatura maksymalna lub wogóle stała).

Kwasy do oznaczeń, praktycznie wolne od wilgoci, suszono jeszcze w suszarce elektrycznej przy temperaturze 100 — 105⁰, niezależnie od metody, w ciągu 30 — 45 minut.



Rycina 1 do tablicy 2.

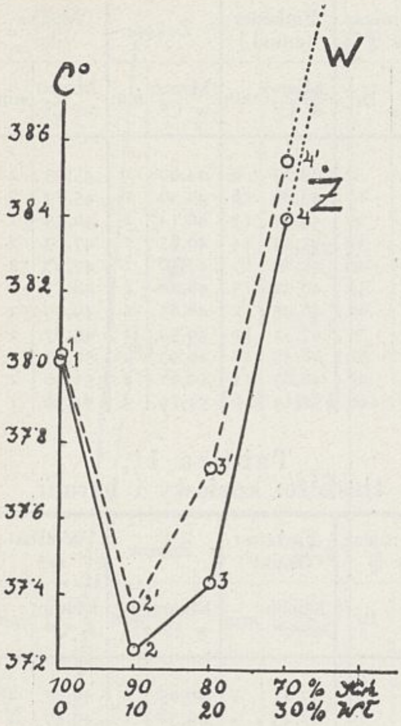
Tablica 2,
tłuszcze: koński i wieprzowy.

Ozn. Nr.	Skł. miesz. w %		Finkener (zmod.)		Żukow		Wolfbauer		Przewaga w C⁰
	Kń	Wp	Miano w C⁰	min	Miano w C⁰	min	Miano w C⁰	min	Wolfbauera
1	100	0	35,32	1	37,82	1	37,84	1	0,02
2	90	10	35,33	5	**37,55**	3	**37,74**	3	0,19
3	80	20	35,76	6	**37,46**	2	**37,52**	2	0,06
4	70	30	36,22	5	**37,77**	2	37,93	3	0,16
5	60	40	37,10	1	38,30	2	38,62	4	0,32
6	50	50	37,63	4	38,91	2	39,20	1	0,29
7	40	60	38,35	2	39,64	2	39,99	2	0,35
8	30	70	38,96	2	40,54	2	40,74	3	0,20
9	20	80	39,67	3	41,36	1	41,59	1	0,23
10	10	90	40,61	5	42,05	3	42,41	2	0,36
11	0	100	41,01	5	42,60	1	42,95	2	0,35

Tablica 3,
tłuszcze: koński i wołowy.

Ozn. Nr.	Skł. miesz. w %		Finkener (zmod.)		Żukow		Wolfbauer		Przewaga w C⁰
	Kń	Wł	Miano w C⁰	min	Miano w C⁰	min	Miano w C⁰	min	Wolfbauera
1	100	0	35,32	1	37,82	1	37,84	1	0,02
2	90	10	35,34	6	**37,26**	2	**37,37**	1	0,11
3	80	20	36,14	4	**37,44**	2	**37,74**	2	0,30
4	70	30	37,14	2	38,41	2	38,55	1	0,14
5	60	40	37,90	3	39,53	1	39,60	2	0,07
6	50	50	39,18	1	40,83	3	41,10	1	0,27
7	40	60	40,59	3	41,73	1	42,05	2	0,32
8	30	70	41,31	3	42,47	1	42,78	2	0,31
9	20	80	42,43	5	43,11	1	43,43	1	0,32
10	10	90	42,71	3	44,06	1	44,20	1	0,14
11	0	100	43,63	9	44,90	1	45,05	2	0,15

Do każdego oznaczenia brano nową porcję kwasów, świeżo przygotowanych.

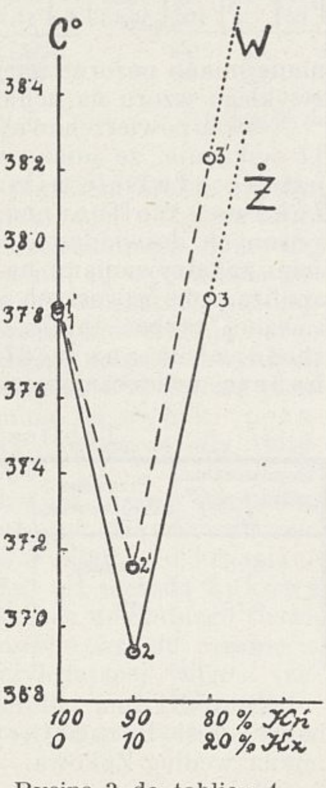


Rycina 2 do tablicy 3.

Wszystkie oznaczenia według Finkenera wykonywano w zmodyfikowanym przyrządzie, którego dokładny opis i użycie podano w artykule I.

Oznaczenia metodą Żukowa uskuteczniano w myśl przepisów jej autora[6]): mniejwięcej o 5^0 powyżej oczekiwanego punktu krzepnięcia rozpoczynano silne i równomierne kilkakrotne skłócanie w kierunku zgóry nadół; przerywano je wówczas, gdy zawartość naczynia stawała się mętna i nieprzezroczysta.

Wreszcie przy oznaczeniach według Wolfbauera[7]) rozpoczynano mieszanie kwasów termometrem wtedy, gdy na dnie naczynia zaczęły ukazywać się pierwsze ich kryształki, kończono — gdy zawartość naczynia stawała się mętna. Okres mieszania trwał zwykle około 30 sekund i polegał na trzykrotnym ruchu termometru wprawo i następnie takimż wlewo.



Rycina 3 do tablicy 4.

6) Z. angew. Chem. 12, 563, (1899).

7) J. Lewkowitsch, Chemical Technology etc. (1921), I, 513.

Tablica 4,
tłuszcze: koński i kozłowy.

Ozn. Nr.	Skł. miesz. w %		Finkener (zmod.)		Żukow		Wolfbauer		Przewaga w C⁰	
	Kń	Kz	Miano w C⁰	min	Miano w C⁰	min	Miano w C⁰	min	Żu-wa	W-ra
1	100	0	35,32	1	37,82	1	37,84	1		0,02
2	90	10	35,37	4	**36,93**	1	**37,16**	2		0,23
3	80	20	36,37	2	37,87	1	38,24	1		0,37
4	70	30	37,42	2	39,34	2	39,33	1	0,01	
5	60	40	39,36	3	40,89	1	40,97	1		0,08
6	50	50	40,67	3	41,82	1	41,98	2		0,16
7	40	60	41,37	6	42,90	1	42,94	1		0,04
8	30	70	42,50	8	44,08	2	44,29	2		0,21
9	20	80	43,96	5	45,68	1	45,74	2		0,06
10	10	90	45,38	3	47,50	1	47,45	1	0,05	
11	0	100	47,21	5	49,05	2	49,27	2		0,22

Tablica 5,
tłuszcze: koński i barani.

Ozn. Nr.	Skł. miesz. w %		Finkener (zmod.)		Żukow		Wolfbauer		Przewaga w C⁰	
	Kń	Br	Miano w C⁰	min	Miano w C⁰	min	Miano w C⁰	min	Żu-wa	W-ra
1	100	0	35,32	1	37, 82	1	37,84	1		0,02
2	90	10	35,32	6	**37,15**	1	**37,33**	2		0,18
3	80	20	36,93	4	39,39	3	38,57	2	0,82	
4	70	30	38,39	2	40,22	3	40,60	1		0,38
5	60	40	40,37	2	41,58	1	41,86	1		0,28
6	50	50	41,30	3	42,81	1	42,91	2		0,10
7	40	60	42,68	4	44,25	1	44,38	2		0,13
8	30	70	44,48	2	45,96	2	46,21	1		0,25
9	20	80	46,07	6	47,98	2	48,08	2		0,10
10	10	90	47,73	3	49,79	1	50,01	1		0,22
11	0	100	50,13	6	51,19	3	51,36	1		0,17

Tablica 6,
tłuszcze: wieprzowy i wołowy.

Ozn. Nr.	Skł. miesz. w %		Finkener (zmod.)		Żukow		Wolfbauer		Przewaga w C⁰
	Wp	Wł	Miano w C⁰	min	Miano w C⁰	min	Miano w C⁰	min	Wolfbauera
1	100	0	41,01	5	42,60	1	42,95	2	0,35
2	90	10	41,49	10	43,01	2	43,38	2	0,37
3	80	20	41,68	9	43,28	2	43,59	2	0,31
4	70	30	42,05	10	43,42	1	43,79	2	0,37
5	60	40	42,42	9	43,55	2	43,97	2	0,42
6	50	50	42,78	7	43,67	2	44,07	2	0,40
7	40	60	42,84	8	43,78	1	44,19	1	0,41
8	30	70	42,93	7	44,03	1	44,39	2	0,36
9	20	80	43,06	6	44,31	1	44,61	2	0,30
10	10	90	43,23	8	44,68	1	44,93	2	0,25
11	0	100	43,63	9	44,90	1	45,05	2	0,15

Tablica 7,
tłuszcze: wieprzowy i kozłowy.

Ozn. Nr.	Skł. miesz. w % Wp	Kz	Finkener (zmod.) Miano w C⁰	min	Żukow Miano w C⁰	min	Wolfbauer Miano w C⁰	min	Przewaga w C⁰ Wolfbauera
1	100	0	41,01	5	42,60	1	42,95	2	0,35
2	90	10	41,48	5	42,93	3	43,44	4	0,51
3	80	20	42,08	8	43,30	2	43,70	3	0,40
4	70	30	42,70	8	43,60	2	44,03	3	0,43
5	60	40	42,71	7	44,33	2	44,45	4	0,12
6	50	50	43,32	4	44,76	2	45,03	3	0,27
7	40	60	44,06	2	45,56	2	45,81	2	0,25
8	30	70	44,72	12	46,37	4	46,50	2	0,13
9	20	80	45,42	2	47,23	2	47,47	1	0,24
10	10	90	46,30	6	48,32	2	48,61	2	0,29
11	0	100	47,21	5	49,05	2	49,27	2	0,22

Tablica 8,
tłuszcze: wieprzowy i barani.

Ozn. Nr.	Skł. miesz. w% Wp	Br	Finkener (zmod.) Miano w C⁰	min	Żukow Miano w C⁰	min	Wolfbauer Miano w C⁰	min	Przewaga w C⁰ Wolfbauera
1	100	0	41,01	5	42,60	1	42,95	2	0,35
2	90	10	41,86	10	43,32	1	43,62	2	0,30
3	80	20	42,50	12	43,85	1	44,01	2	0,16
4	70	30	42,85	12	44,41	1	44,52	2	0,11
5	60	40	43,49	14	45,06	1	45,30	2	0,24
6	50	50	44,47	13	46,13	1	46,35	2	0,22
7	40	60	**44,34**	16	46,99	1	47,31	1	0,32
8	30	70	46,26	14	48,19	2	48,47	2	0,28
9	20	80	47,35	14	49,30	2	49,69	2	0,39
10	10	90	48,33	12	50,18	2	50,59	2	0,41
11	0	100	50,13	6	51,19	3	51,36	1	0,17

Tablica 9,
tłuszcze: wołowy i kozłowy.

Ozn. Nr.	Skł. miesz. w % Wł	Kz	Finkener (zmod.) Miano w C⁰	min	Żukow Miano w C⁰	min	Wolfbauer Miano w C⁰	min	Przewaga w C⁰ Wolfbauera
1	100	0	43,63	9	44,90	1	45,05	2	0,15
2	90	10	43,86	4	45,32	5	45,46	3	0,14
3	80	20	44,27	13	45,69	2	45,85	2	0,16
4	70	30	44,57	2	46,03	2	46,22	5	0,19
5	60	40	44,87	15	46,51	3	46,63	3	0,12
6	50	50	45,27	16	46,93	2	47,01	2	0,08
7	40	60	45,51	5	47,37	1	47,56	2	0,19
8	30	70	45,92	1	47,85	1	48,05	1	0,20
9	20	80	46,30	10	48,35	2	48,58	2	0,23
10	10	90	46,68	13	48,78	2	49,10	1	0,32
11	0	100	47,21	5	49,05	2	49,27	2	0,22

Wszystkie oznaczenia powtarzano „do uzgodnienia", za co uważano różnicę między dwoma identycznemi doświadczeniami, nieprzekraczającą 0,10°. Jest to dokładność zupełnie osiągalna, skoro W. Garriques[8]) obniża ją nawet do 0,05°. Do oznaczeń stosowano termometry sprawdzone, i następnie otrzymane miano pozorne korygowano za pomocą zwykłego wzoru na ochłodzenie.

[8]) jak pod 7.

Tablica 10,
tłuszcze: wołowy i barani.

Ozn. Nr.	Skł. miesz. w % Wł	Br	Finkener (zmod.) Miano w C⁰	min	Żukow Miano w C⁰	min	Wolfbauer Miano w C⁰	min	Przewaga w C⁰ Wolfbauera
1	100	0	43,63	9	44,90	1	45,05	2	0,15
2	90	10	43,86	16	45,46	1	45,83	3	0,37
3	80	20	44,41	13	46,14	2	46,35	1	0,31
4	70	30	45,13	14	46,85	1	47,03	2	0,18
5	60	40	45,89	17	47,50	1	47,67	2	0,17
6	50	50	46,32	13	48,10	1	48,53	1	0,43
7	40	60	46,95	12	48,85	2	49,29	2	0,44
8	30	70	47,51	12	49,53	2	49,87	1	0,34
9	20	80	48,33	11	49,93	2	50,33	1	0,40
10	10	90	48,87	11	50,61	2	51,10	2	0,49
11	0	100	50,13	6	51,19	3	51,36	1	0,17

Tablica 11,
tłuszcze: kozłowy i barani.

Ozn. Nr.	Skł. miesz. w % Kz	Br	Finkener (zmod.) Miano w C⁰	min	Żukow Miano w C⁰	min	Wolfbauer Miano w C⁰	min	Przewaga w C⁰ Wolfbauera
1	100	0	47,21	5	49,05	2	49,27	2	0,22
2	90	10	47,23	3	49,38	1	49,47	2	0,09
3	80	20	47,31	11	49,43	2	49,90	2	0,47
4	70	30	47,71	11	49,72	2	49,98	1	0,26
5	60	40	48,32	11	50,01	2	50,43	3	0,42
6	50	50	48,51	10	50,22	2	50,63	2	0,41
7	40	60	48,72	11	50,32	2	50,85	2	0,53
8	30	70	48,88	11	50,56	3	51,08	2	0,52
9	20	80	49,18	11	50,75	3	51,19	3	0,44
10	10	90	49,59	8	50,82	2	**51,45**	2	0,63
11	0	100	50,13	6	51,19	3	51,36	1	0,17

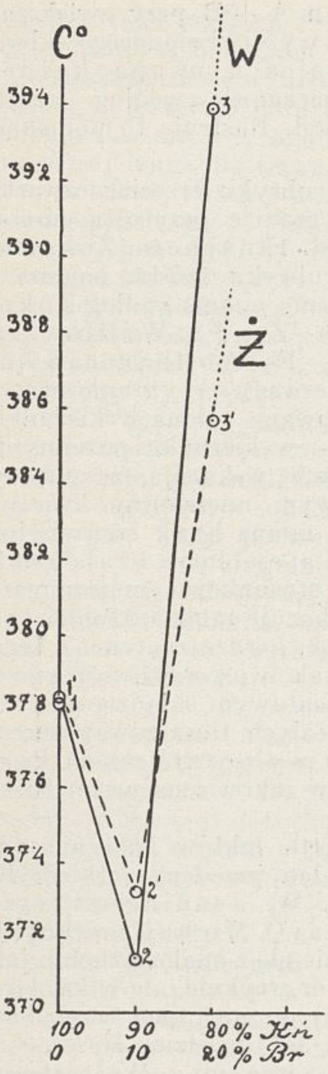
Nawet powierzchowny przegląd tablic 2—11 wskazuje, że miano według Finkenera jest rzeczywiście niższe od miana według Żukowa i Wolfbauera, a więc wyniki opisywanych doświadczeń są zgodne z panującemi zapatrywaniami na tę kwestję. Bliższa analiza cyfr, zawartych w rubrykach szóstej i ósmej tychże tablic, daje rzeczywisty stosunek miana według Żukowa i Wolfbauera, uwidoczniony w tablicy 12.

Tablica 12,

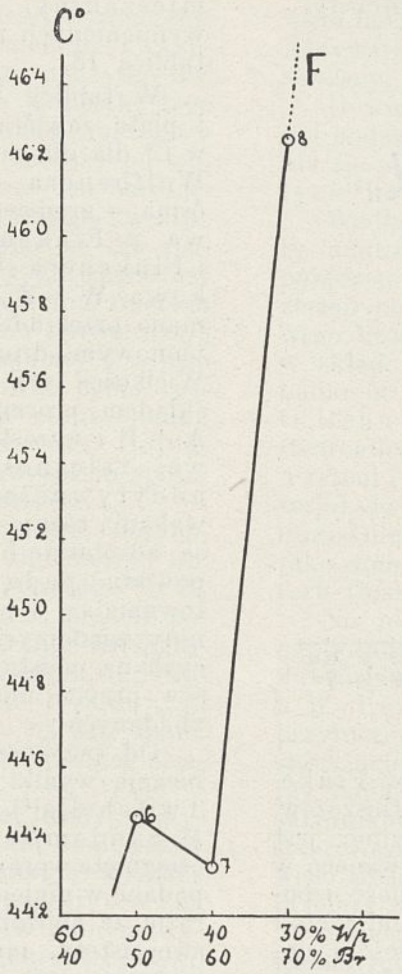
Dopuszczalna różnica w C⁰ do	Przewaga Wolfbauera	Wolfbauer i Żukow równe	Przewaga Żukowa
0,10	82 razy	12 razy	1 raz
0,15	72 ,,	22 ,,	1 ,,
0,20	63 ,,	31 ,,	1 ,,

Dowodzi ona, że miano według Wolfbauera jest bezapelacyjnie wyższe od miana według Żukowa.

Otrzymany stosunek tych trzech metod



Rycina 4 do tablicy 5.



Rycina 5 do tablicy 8.

bynajmniej nie jest skutkiem braku w przyrządzie Finkenera szklanego naczynia próżniowego (Żukow) lub szklanego naczynia, którego podwójne ścianki są wypełnione powietrzem (Wolfbauer); w czasach późniejszych A. Żukow uprościł konstrukcję swego przyrządu, zastosowawszy do celów zwykłych zamiast próżni przestrzeń, wypełnioną piaskiem szklanym; pomimo to wyniki pozostały bez zmiany, zwłaszcza dla tłuszczów[9]).

Wbrew przytoczonym wyżej poglądom A. Żukowa inni autorzy otrzymywali niejednokrotnie wyższe o $0{,}20^0$ — $0{,}30^0$ miano metodą Wolfbauera, niż metodą Żukowa i sądzili, że jest to skutek dokładnego suszenia kwasów, mianowicie aż do usunięcia ostatnich śladów przylegającej wilgoci (zasada Wolfbauera), albo — skutek częściowych zmian, zachodzących podczas suszenia; istotnie A. Żukow nie był tak skrupulatny pod tym względem. Ale przypuszczenie to zostało później obalone przez samego A. Żukowa z chwilą, gdy tenże osobiście otrzymał własną metodą wyniki znowu praktycznie takie same, jak metodą Wolfbauera, jakkolwiek suszył kwasy nie w suszarce, lecz w eksikatorze przy temperaturze zwykłej[10]).

Pomimo tak zgodnych wyników A. Żukow nie jest widocznie pod tym względem zupełnie zdecydowany, skoro w jednem miejscu powiada, że dłuższe czy krótsze skłócanie kwasów nie wpływa na wysokość miana, byle było ono zaczęte we właściwym momencie i zdanie to rzeczywiście potwierdza faktami[11]), jednakże w innem miejscu tenże autor wygłasza odmienne zapatrywanie[12]). Trochę uwagi poświęca tej sprawie również J. Lewkowitsch[13]), przytaczając wyjątek z raportu *Association of Official Agricultural Chemists in the U. S. A.*, ogłoszonego przez L. Tolmana w Okólniku *Nr. 22 of the U. S. Department of Agriculture, Bureau of Chemistry;* wyjątek ten głosi, że sposób przygotowania kwasów nie wpływa na miano, a niezgodne wyniki, otrzymywane przez różnych chemików, należy przypisać głównie różnicom w metodach mieszania kwasów tłuszczowych podczas prób.

A zatem metoda Finkenera, jako wykonywana w spokoju, daje rzeczywiste miano tłuszczu. Skłócanie kwasów przy metodzie Żukowa powoduje w stosunku do miana według Finkenera wzrost temperatury, równoważny energji mechanicznej, straconej na wzajemne tarcie drobin o siebie. W metodzie Wolfbauera obraz jest bardziej skomplikowany, gdyż pomimo wzajemnego tarcia drobin, ma ponadto miejsce tarcie termometru o te same drobiny; z tego powodu według Wolfbauera otrzymuje się miana naogół najwyższe. Tak więc czynników, ubocznie wpływających na miano, jest najmniej w metodzie Finkenera, najwięcej w metodzie Wofbauera, metoda Żukowa zajmuje miejsce pośrednie.

---

[9]) jak pod 3.

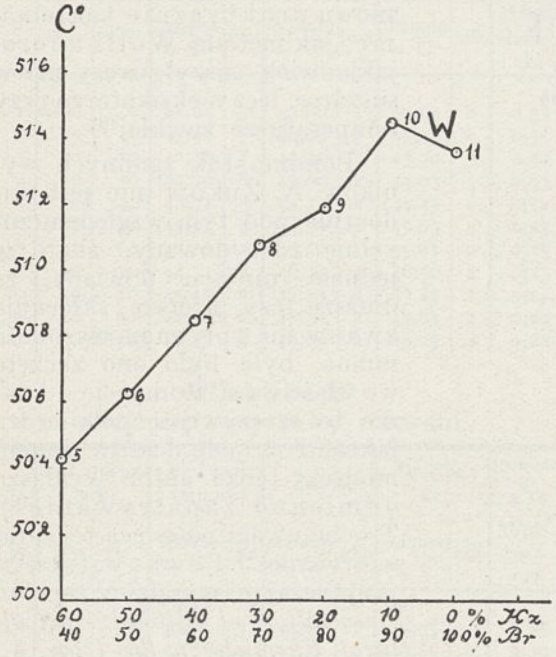
[10]) J. Lewkowitsch, Chemical Technology etc. (1921), I, 514.

[11]) jak pod 3.

[12]) Chem. Rev. Fett-Harz-Ind. **6**, 11, (1898).

[13]) jak pod 10.

Wszystko to prowadzi do wniosku, że pogląd A. Żukowa o równości miana według Żukowa i Wolfbauera powinien być uznany za mylny i ostatecznie odrzucony.



Rycina 6 do tablicy 11.

W jednym ze swych artykułów Finkener[14]) zwraca uwagę, że miano tłuszczów, oznaczone jego metodą laboratoryjnie, jest o 1,00° wyższe od miana, otrzymywanego w myśl przepisów celnych, — okoliczność usposabiająca tembardziej krytycznie do metod Żukowa i Wolfbauera. Prawidłowość i dokładność metody Finkenera znajduje swój dowód również i w tem, że wyrażony w minutach okres trwania miana (rubryki: piąta, siódma, dziewiąta tablic 2 — 11) jest dla niej przeciętnie znacznie dłuższy, niż dla pozostałych dwóch.

Z innych osobliwości tablic 2 — 11 należy podkreślić widoczny w nich brak jakiejkolwiek prawidłowości: 1) we wzroście miana mieszanin A + B przy zwiększaniu w nich odsetek wyżej krzepnącego składnika B, 2) w różnicach miana każdej mieszaniny, oznaczanego według trzech wymienionych metod. Ilustruje to poniekąd tablica 13.

W tablicy 13 rubryki: trzecia, czwarta i piąta zawierają granice przyrostu miana w C° dla dla metod: Finkenera, Żukowa, Wolfbauera, a rubryki: szósta, siódma i ósma — granice różnic miana według Żukowa i Finkenera (Ż — F), Wolfbauera i Finkenera (W — F), Wolfbauera i Żukowa (W — Ż). Pierwszą serję granic otrzymano przez odejmowanie miana w kierunku pionowym, drugą — w kierunku poziomym. Wielkości tych różnic wskazują, że między składem procentowym mieszaniny kwasów A + B i wzrostem miana brak prawidłowej zależności, a osobliwie brak cech addytywności; stosunkowo najmniejsze wahania różnic wykazuje tablica 9, ale i one są, absolutnie biorąc, bardzo znaczne. Z tego powodu upada jakakolwiek możliwość orjentowania się w procentowym składzie mieszaniny wiadomych stałych tłuszczów zwierzęcych na podstawie wyłącznie miana kwasów, przynajmniej w zakresie surowców tutaj zbadanych.

Od przytoczonych faktów znacznie odbiegają wyniki badań przedewszystkiem E. Twitchella[15]), G. W. Jenningsa[16]) oraz M. Sandomirskija i O. Michajłowskoj[17]), osiągnięte wprawdzie nie z analogicznemi, jak podane w niniejszym artykule, ale w każdym razie ze zbliżonemi do nich pod względem swej istoty, mniej lub bardziej złożonemi, mieszaninami tłuszczowemi. Wspomniani autorzy oznaczali bądź punkty topnienia, bądź punkty krzepnięcia, bądź łącznie jedne i drugie i stwierdzili fakt prostej zależności

[14]) Chem. Zentr. (1890), II, 678.

[15]) Chem. Zentr. (1914), II, 895; Ind. Eng. Chem. 6, 564, (1914).

[16]) Chem. Zentr. (1933), I, 1367; Ind. Eng. Chem., Analyt. Edit. 4, 262, (1932).

[17]) Chem. Zentr. (1934), I, 2369; Masłobojno-Żirowoje Dieło 9, 14, (1933).

Tablica 13.

Tablica	Mieszanina	Granice przyr. miana w C°			Granice różnic miana w C°		
		Finkenera	Żukowa	Wolfbauera	Ż — F	W — F	W — Ż
1	Kń . Wp.	0,01 — 0,94	0,31 — 0,90	0,41 — 0,82	1,20 — 2,50	1,52 — 2,52	0,02 — 0,36
2	Kń . Wł.	0,02 — 1,41	0,18 — 0,84	0,37 — 1,05	0,68 — 2,50	1,00 — 2,52	0,02 — 0,32
3	Kń . Kz.	0,05 — 1,94	0,93 — 1,82	0,96 — 1,82	1,15 — 2,50	1,31 — 2,52	0,02 — 0,37
4	Kń . Br.	0,00 — 2,40	0,83 — 2,24	1,24 — 2,05	1,06 — 2,50	1,23 — 2,52	0,02 — 0,38
5	Wp . Wł.	0,06 — 0,48	0,11 — 0,41	0,10 — 0,43	0,89 — 1,59	1,29 — 1,94	0,15 — 0,42
6	Wp . Kz.	0,01 — 0,91	0,30 — 1,09	0,26 — 1,14	0,90 — 2,02	1,33 — 2,31	0,12 — 0,51
7	Wp . Br.	0,35 — 0,98	0,53 — 1,20	0,39 — 1,22	1,06 — 2,65	1,23 — 2,97	0,11 — 0,41
8	Wł . Kz.	0,23 — 0,53	0,27 — 0,50	0,17 — 0,55	1,27 — 2,10	1,42 — 2,42	0,08 — 0,32
9	Wł . Br.	0,23 — 1,26	0,56 — 0,75	0,26 — 0,86	1,06 — 2,02	1,23 — 2,36	0,15 — 0,49
10	Kz . Br.	0,02 — 0,61	0,05 — 0,37	0,08 — 0,45	1,06 — 2,15	1,23 — 2,59	0,09 — 0,63

między temi cechami fizycznemi a składem procentowym badanych mieszanin.

Ta rozbieżność wyników czyni sprawę niejasną, a przecież łatwe i proste oznaczenie składu tłuszczu jest zagadnieniem pierwszorzędnej wagi dla technologji nie tylko wobec pokaźnej różnicy cen za jednostkę tego surowca, zależnie od jego gatunku (np. tłuszcz kozłowy jest około 4,5 razy droższy od wołowego i około 2,3 razy droższy od baraniego), lecz również ze względu na takie kwestje, jak: wydajność kwasów (waha się dla różnych tłuszczów od 88% do 93%), zawartość „stearyny"[18]), prędkość zmydlania tłuszczu i t. p. Wagę tego zagadnienia potwierdzają liczne dane w literaturze specjalnej[19]), a jego rozwiązanie jest nadal zapewne tylko częściowo możliwe w obecnym stanie nauki, mianowicie przy pomocy metody Polenskego[20]) łącznie z ogólnie przyjętemi sposobami analizy chemicznej tłuszczów.

Odnośne badania, prowadzone dotychczas, zresztą ze skutkiem zmiennym, np. przez H. Lühriga i A. Sartoriego[21]), K. Fischera i K. Alpersa[2]), z punktu potrzeb przeważnie albo wyłącznie bromatologji, należałoby przenieść na teren ogólnotechnologiczny. O takiem nastawieniu badań wiadomo dotychczas bardzo mało, gdyż notatki literatury fachowej w tej dziedzinie są wyjątkowo skąpe.

W tablicach 2 — 11 pewne liczby są wydrukowane tłustemi czcionkami, ponieważ w stosunku do sąsiednich wykazują wyraźne obniżenie punktów krzepnięcia na pewnym odcinku, względnie (w jednym wypadku) podwyższenie tej charakterystyki. Liczby te wraz z kilkoma najbliższemi są przedstawione również na rycinach 1 — 6 w układzie spółrzędnych, przyczem na osi odciętych znajduje się skład procentowy mieszanin, na osi rzędnych są odpowiednie temperatury krzepnięcia. Skala rycin jest następująca: 1 *cm* odpowiada 10% mieszaniny na osi odciętych i 0,20° na osi rzędnych.

Ryciny 1 — 4 dotyczą krzywych krzepnięcia, otrzymanych dla metod Żukowa i Wolfbauera, rycina 5 — dla metody Finkenera, 6 — dla Wolfbauera.

Jakkolwiek zwraca uwagę fakt, że zaobserwowane odchylenia temperatury dla żadnej mieszaniny nie zostały otrzymane przy pomocy wszystkich trzech metod, jednak trudno pogodzić się z przypuszczeniem, ażeby odchylenia te mogły być prostym skutkiem metody oznaczenia; nie byłoby to przekonywające szczególnie w odniesieniu do obserwacyj, podanych na rycinach 5 i 6.

Również mało jest podstaw do traktowania podanych faktów, jako dowodów tworzenia się w tych warunkach roztworów stałych[23]) z mieszaniny kwasów tłuszczowych.

Według współczesnych zapatrywań punkty najniższości na rycinach 1 — 5 dowodzą powstawania mieszanin eutektycznych, złożonych z kwasów: stearowego i palmitowego, których glicerydy wchodzą rzeczywiście w skład tłuszczów, użytych w niniejszem badaniu; wprawdzie tłuszcz koński według O. Hehnera i S. A. Mitchella[24]) nie zawiera stearoglicerydu, lecz posiada palmitogliceryd, a zatem i w tym ostatnim wypadku jest materjał do wytworzenia się dwuskładnikowej mieszaniny kryształów przy wprowadzaniu, jako domieszki, każdego z pozostałych czterech tłuszczów.

Na możliwość powstania w podobnych okolicznościach eutektyku wskazywali już dawniej A. Bömer oraz E. Corlinfanti i M. Levi-Malvano, których prace były przytoczone w artykule poprzednim; dla ścisłości należy zaznaczyć, że dwaj ostatni autorzy badali właściwie tylko dwu- oraz trójskładnikowe mieszaniny czystych kwasów: stearowego, palmitowego i olejowego, mieli więc stosunkowo znacznie uproszczone — przebieg oraz interpretację zjawiska.

Analogiczne badania w tym kierunku prowadził również A. Heiduschka[25]) i stwierdził, że t. zw. kwas antropinowy albo daturowy, dawniejszy margarynowy, nie jest związkiem indywidualnym, lecz mieszaniną eutektyczną kwasów stearowego i palmitowego w stosunku 1 : 1, czyli jego „wzór" można wyrazić, jako $C_{18}H_{36}O_2 \cdot C_{16}H_{32}O_2$.

Dowodem, że ma się w danym razie do czynienia nie z mieszaniną mechaniczną tych kwasów, lecz z eutektyczną, jest fakt, iż drogą zwykłej krystalizacji nie można było rozłożyć kwasu „margarynowego" na stearowy i palmitowy. Osiągnięto to dopiero zapomocą cząstkowej krystalizacji pewnych soli tego „kwasu".

Co się tyczy punktu najwyższości 10 na rycinie 6, to może on być narazie uważany, jako dowód istnienia zarówno roztworu stałego, jak i nietrwałego związku chemicznego, powstającego w myśl równania:

$$C_{18}H_{36}O_2 + C_{16}H_{32}O_2 \rightarrow C_{17}H_{34}O_2$$

[18]) techniczna nazwa mieszaniny wyższych kwasów tłuszczowych, głównie stearowego i palmitowego.

[19]) L. Ubbelohde, Chemie, Analyse u. Technologie d. Öle u. Fette (1920), II, 511; (1929), III cz. 1, 186, 287, 292; (1930), III cz. 2, 229, 265; G. Hefter, Technologie d. Öle u. Fette (1906), I, 103; (1910), II, 603; W. Schrauth, die Medicamentösen Seifen (1914), 28; Holde-Gautier, Traité d'Analyse etc. (1909), 467.

[20]) Z. Untersuch. Nahr. Genussm. **14**, 758 (1907); **17**, 281, (1909).

[21]) Z. Untersuch. Nahr. Genussm. **17**, 53, (1909),

[22]) Z. Untersuch. Nahr. Genussm. **17**, 181, (1909).

[23]) W. Swiętosławski, Chemja fizyczna (1924). II, § 132.

[24]) G. Hefter, Technologie d. Öle u. Fette (1908), II. 808.

[25]) Z. Untersuch. Nahr. Genussm. **38**, 241, (1919); Chem. Zentr. (1920), I, 655.

Jednem słowem zaobserwowane nawet w tak niekorzystnych warunkach odstępstwa termiczne potwierdzają współczesne poglądy na zmiany, zachodzące przy krzepnięciu mieszaniny kwasów tłuszczowych, zawierających między innemi również kwasy: $C_{18}H_{36}O_2$ i $C_{16}H_{32}O_2$.

Poruszone kwestje wymagają dla wyjaśnienia niektórych szczegółów przedewszystkiem dodatkowego zbadania przebiegu krzepnięcia na pewnych odcinkach ryciny 5 (na odcinku 6 — 7) i ryciny 6 (na odcinku 9 — 11) mieszanin A + B bardziej drobiazgowych, np. takich, w których wyżej krzepnący składnik B zmienia się co 2% lub nawet co 1%. Ponadto wyjaśnienie tych zagadnień wymaga jeszcze innych doświadczeń, które będą treścią jednego z następnych artykułów.

Praca niniejsza została rozpoczęta w 1932, ukończona w 1934 roku. Opisane w niej doświadczenia wykonali ówcześni asystenci Zakładu pp.: Mgr. Marcellin Okrasiński i Mgr. Marjan Marenin.

Badanie jest kontynuowane.

Streszczenie.

Praca niniejsza obejmuje badania porównawcze nad mianem tłuszczów, oznaczonem zapomocą trzech najbardziej rozpowszechnionych metod: Finkenera, Żukowa, Wolfbauera. Do oznaczeń zostały użyte te same tłuszcze, co i w artykule poprzednim, a więc: koński (tylko część stała), wieprzowy, wołowy, kozłowy, barani. W celu zwiększenia materjału doświadczalnego, jak również i z innych względów, zastosowano do oznaczeń nie tylko kwasy A i B z tłuszczów indywidualnych, lecz również mieszaniny podwójne A + B tychże kwasów: X% A + Y% B, przytem ilości X, Y zmieniano w odstępach co 10%. W ten sposób ogólna liczba oznaczeń według jednej metody wzrosła do 95, a według trzech — do 285.

Tablica 1 zawiera miana mieszaniny kwasów, wydzielonych z pięciu wspomnianych tłuszczów indywidualnych; są one oznaczone przy pomocy trzech będących w mowie metod i podane w porządku wzrastającym.

Oznaczenia wykonano zgodnie z obowiązującemi przepisami dla każdej metody, miano według Finkenera — w przyrządzie zmodyfikowanym; w razie rozbieżności wyników oznaczenie powtarzano aż do osiągnięcia różnicy, nieprzekraczającej 0,10°. Osiągnięte wyniki zebrano w dziesięciu tablicach (2 — 11).

Przegląd tablic wskazuje, że miano według Finkenera jest istotnie niższe od miana według Żukowa i Wolfbauera; a zatem pod tym względem potwierdza się zapatrywanie ogólnie podtrzymywane. Natomiast, wbrew twierdzeniom A. Żukowa, miana według Żukowa i Wolfbauera nie są równe. Jeżeli uznać, że dopiero różnice powyżej 0,20° zasługują na uwagę, co właściwie nie jest prawidłowe, wówczas na 95 oznaczeń (tablica 12) miano według Wolfbauera jest pomimo to w 63 razach wyższe od miana według Żukowa.

W artykule są podane przyczyny tego zjawiska, udowadniające, że zaobserwowane różnice powstają wyłącznie naskutek odmiennych sposobów wykonywania oznaczeń, a nie naskutek różnic w konstrukcji przyrządów; konstrukcje odgrywają w danym razie rolę zupełnie nieznaczną, natomiast istotnem jest to, że podczas skłócania według Żukowa i mieszania według Wolfbauera traci się pewną ilość energji mechanicznej i zyskuje równoważną ilość ciepła, powodującą wzrost temperatury.

Z przytoczonych racyj metoda Finkenera, jako wykonywana w spokoju, a więc najbardziej wolna od wpływu czynników zewnętrznych, daje rzeczywiste miano tłuszczu i powinna być uznana za najdokładniejszą; w związku z tem musi być ostatecznie odrzucony pogląd A. Żukowa o równości miana według Żukowa i Wolfbauera.

Następnie w artykule jest zwrócona uwaga na zupełny brak prawidłowości: 1) we wzroście miana mieszanin kwasów A + B przy zwiększaniu w nich odsetek składnika B wyżej krzepnącego, 2) w różnicach miana każdej mieszaniny, oznaczanego według trzech przyjętych metod.

Wielkości tych różnic, ujęte w tablicy 13, wskazują, że między składem procentowym mieszaniny A + B i wzrostem miana niema prawidłowej zależności, a tembardziej niema zjawiska addytywności.

Upada przeto jakakolwiek możliwość orjentowania się w procentowym składzie mieszaniny wiadomych tłuszczów na podstawie tylko miana kwasów, przynajmniej w zakresie tych pięciu zbadanych surowców. Jest to zagadnienie, jak wiadomo, pierwszorzędnej wagi dla technologji tłuszczów z różnych powodów, jako to: 1) pokaźnej różnicy cen, 2) wydajności kwasów, 3) zawartości „stearyny", 4) prądkości zmydlania i t. d. A więc to zagadnienie w obecnym stanie nauki jest nadal tylko częściowo możliwe do rozwiązania, mianowicie przy pomocy metody Polenskego, łącznie z ogólnie przyjętemi metodami chemicznej analizy tłuszczów; jest to droga długa oraz kosztowna, i wszelkie uproszczenia w tym kierunku nie przestaną budzić zrozumiałego zainteresowania ze strony przemysłu.

Przy oznaczaniu miana zauważono, że pewne mieszaniny wykazują znaczne obniżenie punktu krzepnięcia w stosunku do

mian sąsiadujących; w jednym wypadku zostało zaobserwowane podwyższenie tej charakterystyki. Miana te są wydrukowane tłustemi czcionkami; przedstawiono te zjawiska również na rycinach 1 — 6 w układzie spółrzędnych.

Punkty najniższości, obserwowane na rycinach 1 — 5, przemawiają za istnieniem w tych warunkach mieszanin eutektycznych. Jest to pogląd naogół uznawany przez współczesnych badaczów tego zagadnienia; zgodnie z nimi w tych punktach z mieszaniny kwasu stearowego i palmitowego powstaje w stosunku 1 : 1 obu składników „kwas eutektyczny", obecnie zwany antropinowym albo daturowym (dawniejszy kwas margarynowy) o wzorze $C_{18}H_{36}O_2 \cdot C_{16}H_{32}O_2$. Punkt najwyższości 10, obserwowany na rycinie 6, może być traktowany jako dowód istnienia roztworu stałego, a nawet trwałego tylko w pewnych warunkach związku chemicznego, utworzonego w myśl równania:

$$C_{18}H_{36}O_2 + C_{16}H_{32}O_2 \longrightarrow C_{17}H_{34}O_2$$

Jest również możliwe, że wogóle w punktach najniższości i w punkcie najwyższości znajdują się roztwory stałe kwasów: stearowego i palmitowego, a nie mieszaniny eutektyczne kryształów tychże kwasów.

Pewne wyjaśnienia mogą nastąpić po bliższem zbadaniu opisanych zjawisk anormalnych.

Wnioski.

1. Najniższe miano tłuszczów otrzymuje się według metody Finkenera.

2. Miano według Wolfbauera jest wogóle wyższe od miana według Żukowa.

3. Miano według Finkenera w przyrządzie zmodyfikowanym daje wyniki, najbardziej miarodajne, gdyż wpływ czynników zewnętrznych jest przy tej metodzie ograniczony do minimum, mianowicie do opóźnionego stygnięcia naczynia; również okres w minutach trwania miana jest tutaj najdłuższy.

4. Stosunek między mianem według Finkenera (F), Żukowa (Ż) i Wolfbauera (W) nie da się wyrazić zapomocą konkretnego wzoru, gdyż:

Ż = F + 0,68° do 2,50°
W = F + 1,00° do 2,97°
W = Ż + 0,02° do 0,63°.

5. Na zasadzie samego miana, wbrew niektórym do pewnego stopnia zachęcającym publikacjom, nie można wnioskować o stopniu zanieczyszczenia podstawowego tłuszczu wiadomego pochodzenia wiadomym, a tembardziej niewiadomym, innym.

RÉSUMÉ.

L'examen comparatif du titre des graisses déterminé au moyen des trois méthodes les plus en usage, celles de Finkener, de Żukow et de Wolfbauer est l'object du présent travail. On a employé les matériaux dont il a été déjà question dans notre article précédent, c'est à dire les graisses: de cheval (seulement la partie stable), de porc, de boeuf, de chèvre et de mouton. Afin d'élargir le domaine de nos recherches, ainsi que pour d'autres raisons encore, on a déterminé le titre non seulement des acides A et B des graisses individuelles, mais aussi celui des mélanges de ces acides de la composition X%A + Y%B, en faisant changer X et Y par intervalles de 10%. De cette manière le nombre des essais selon chaque méthode s'est accru à 95 et le total des essais — jusqu'à 285.

Les titres des mélanges d'acides isolés des cinq graisses mentionnées, déterminés à l'aide des trois méthodes précitées, sont présentés dans l'ordre de croissance dans une liste jointe à l'article.

L'exécution des essais a été conforme aux prescriptions en vigueur pour chaque méthode, celle des mesures du titre d'après Finkener a eu lieu dans un appareil modifié; la précision des mesures a été portée à 0,10°; dans tous les cas ou la divergence des résultats dépassait cette limite ils ont été repris pour determiner le titre avec plus d'exactitude. Les tables 2 — 11 groupent ces résultats.

L'examen de ces tables permet de voir, que le titre déterminé par la méthode de Finkener est en effet plus bas que celui obtenu par les méthodes de Żukow et de Wolfbauer; ainsi se confirme un fait établi du reste il y a déjà longtemps. Par contre, malgré l'opinion de A. Żukow, sa méthode donne des résultats différant de ceux que l'on obtient quand on opère d'après Wolfbauer. Même en tolérant des différences de titre qui vont jusqu'à 0,20°, on trouve que dans 63 sur 95 essais la méthode de Wolfbauer donne des résultats décidément plus hauts que celle de Żukow.

Il résulte de nos recherches, que les différences observées sont dues exclusivement aux différentes manières d'exécuter les essais, et non aux changements de construction des appareils, ces derniers jouant un role insignifiant. En agitant l'échantillon selon la méthode de Żukow, ainsi que quand on le mélange comme recommande Wolfbauer, une certaine quantité d'énergie mécanique dépensée pour ces opérations se transforme en une quantité équivalente de chaleur qui provoque l'augmentation de la température.

Pour ces raisons la méthode de Finkener ou l'on travail sans remuer l'échantillon, donc la moins influencée par les facteurs extérieurs, donne le titre réel de la graisse et devrait être considéré comme la plus exacte. Il s'en suit aussi, que l'opinion de A. Żukow concernant l'identité du titre déterminé selon sa méthode et celle de Wolfbauer — doit être rejetée.

Il a été constaté ensuite qu'indépendemment de la méthode des essais on observe toujours un manque de régularité: 1) de l'accroissement du titre des mélanges d'acides A et B) en fonction du pourcentage du composant B, 2) des différences de titre des mélanges étudiés.

Ces différences sont notées dans la table 13. Elles prouvent qu'il n'y a pas de relation régulière et moins encore additive entre le pourcentage des composants qui entrent dans le mélange A + B et l'augmentation de son titre.

Par conséquent il faut renoncer à toute possibilité de s'orienter dans la composition des mélanges de graisses en prenant comme base le titre des acides, tout au moins pour les cinq matières premières examinées. C'est là, comme on le sait, une question de première importance pour l'industrie des graisses et ceci pour différnetes causes telles que: 1) la grande différence des prix, 2) le rendement des acides, 3) la teneur en stéarine, 4) la rapidité de saponification etc. L'état actuel de la science ne permet de résoudre ce probléme qu'en partie, à l'aide de la méthode de Polenske conjointement aux méthodes de l'analyse chimique des graisses généralement en usage. Cette dernière voie est pourtant longue et couteuse et toutes les simplifications des méthodes de l'examen des graisses ne cessent d'inspirer un intéret compréhensible.

En déterminant le „titre", on a remarqué, que certains mélanges accusent un abaissement considérable du point de congélation par rapport aux „titres" voisins, et dans un cas on a observé l'élévation de cette caractéristique. Ces

„titres" sont imprimés en caractères gras; ces phénomenes sont exposés également sur les fig. 1 — 6, par ordre de coordination.

Les points minimum des courbes 1 — 5, semblent prouver l'existence de mélanges eutectiques, des acides stéarique et palmitique. C'est une manière de voir adoptée par quelques observateurs, selon qui ces points correspondent au mélange des acide stéarique et palmitique en proportion de 1 : 1 de ces deux composants. „L'acide eutectique", appelé actuellement antropinique ou daturique (nommée antérieurement acide margarique) posséde la formule $C_{18}H_{36}O_2 . C_{16}H_{32}O_2$.

Le point maximum de la courbe 6, peut être interpreté comme preuve de l'existence d'une solution stable et même permanente (dans certaines conditions) de la combinaison chimique, formée conformément a l'équation:

$$C_{18}H_{36}O_2 + C_{16}H_{32}O_2 \longrightarrow C_{17}H_{34}O_2.$$

Il est également possible qu'en général les points minimum et maximum des courbes discutées correspondent à des solutions des acides stéarique et palmitique, et non à leurs mélanges eutectiques.

Certains éclaircissements pourront se produire après un examen plus détaillé des phénomènes anormaux cités.

Varsovie, juin 1935.

Institut de Technologie Chimique des Médicaments de l'Université de Józef Piłsudski á Varsovie. Directeur: prof. ing. Adam Koss.

Nowa metoda analizy kwasów odpadkowych z rafinacji olejów mineralnych

Nouvelle méthode d'analyse des acides residuaires du raffinage des huiles minérales

E. HOLZMAN i S. SUKNAROWSKI

Laboratorjum Rafinerji Nafty w Jedliczu

Nadeszło 15 kwietnia 1935

Z rozwojem naukowych badań w przemyśle naftowym, szła równolegle i praca nad zbadaniem i zużytkowaniem odpadków rafinacyjnych, z których może najważniejszemi są porafinacyjne kwasy odpadkowe.

Proponowane i opatentowane metody zużytkowania kwasów odpadkowych, ze względu na otrzymywany produkt, dadzą się podzielić na sposoby[1]):

I) mające na celu regenerację kwasu siarkowego,
II) otrzymywanie paliwa lub innych olejów,
III) wytwarzanie asfaltu i smoły,
IV) wydzielanie sulfokwasów lub ich pochodnych.

Przeróbkę kwasu odpadkowego dla otrzymywania sulfokwasów opracowano dopiero w latach ostatnich w myśl patentu Pilata i Seredy[2]), Klippera, Suknarowskiego i Chierera[3]) i innych[4]). Naukowe zaś ich zbadanie pierwszy podjął prof. Pilat ze swoimi współpracownikami[5]).

Mimo duży postęp na polu zbadania i zużytkowania kwasów odpadkowych, niema dotychczas w literaturze metody pełnej ich analizy, pozwalającej oznaczać wszystkie zasadnicze grupy składników. Znane metody zajmują się przeważnie oznaczeniem pozostałego (niezmienionego) kwasu siarkowego i to nie zawsze dają się zastosować do wszystkich kwasów odpadkowych.

F. S. Bacon[6]), podaje cztery metody oznaczenia wolnego kwasu siarkowego w kwasie odpadkowym, pochodzącym z rafinacji lekkich olejów mineralnych:

A. Grawimetrycznie przez strącenie chlorkiem barowym z ekstraktu wodnego świeżego kwasu odpadkowego.

B. Druga metoda polega na miareczkowem oznaczeniu kwasu siarkowego, przyczem szczegóły przeprowadzenia zależą od sposobu oddzielenia innych składników kwasu odpadkowego.

C. Przez oznaczenie ciepła rozpuszczania kwasu w wodzie można ocenić ilość wolnego kwasu siarkowego, porównując je z ciepłem rozcieńczenia czystego kwasu siarkowego.

D. Wreszcie zadając kwas odpadkowy wrzącym roztworem aniliny w chloroformie, otrzymujemy nierozpuszczalny siarczan aniliny, w którym po odsączeniu, oznacza się kwas siarkowy.

Metody te pozwalają oznaczać tylko niezmieniony kwas siarkowy w kwasie odpadkowym, pochodzącym z rafinacji lekkich olejów, a pomijają zupełnie dalsze jego składniki. Pilat i Starkel[7]), określają w roztworze wodnym całkowitą zawartość kwasów przez miareczkowanie 1/10 n ługiem sodowym, a

1) J. Sereda: Odpadki rafinacyjne i ich zużytkowanie. Przemysł Naftowy **9**, 627, (1934).
2) Pat. polski 15021; pat. francuski 694236; pat. angielski 34353.
3) Pat. polski 11030.
4) Literatura podana w pracy Pilata, Seredy i Szankowskiego p. 5.
5) S. Pilat, J. Sereda i W. Szankowski: *Ueber Mineralöl - Sulfosäuren,* Petroleum **29**, z. 3, (1933); J. Sereda: Petroleum **30**, z. 19 (1934); S. Pilat i Szankowski, Petroleum **31**, z. 10 (1935); E. Neyman i S. Pilat: Industr. Eng. Chemistr. **26**, z. 4 (1934).
6) Ind. Eng. Chemistr. Anal. Ed. **1**, 89 (1929).
7) Petroleum **6**, 2177, (1911).

kwas siarkowy przez strącenie chlorkiem barowym; różnica daje zawartość sulfokwasów. Na tej zasadzie oparta jest metoda podana w ogólnie używanym w laboratorjach naftowych podręczniku Holdego i Bleyberga[8]). Wedle niej przemywa się kwas odpadkowy ciepłą wodą i w roztworze tym oznacza się z jednej strony przez miareczkowanie ługiem wolny kwas siarkowy wraz z sulfokwasami, a z drugiej strony sam kwas siarkowy przez wytrącenie chlorkiem barowym, opierając się na przypuszczeniu, że sole barowe sulfokwasów są rozpuszczalne w kwaśnym roztworze. Z różnicy otrzymuje się sulfokwasy zaledwie w kilku procentach, podczas gdy powyżej podane sposoby przeróbki kwasów odpadkowych, pozwalają otrzymywać kilkadziesiąt procentów tych ciał. Niezgodność ta pochodzi z błędnego założenia co do rozpuszczalności soli barowych sulfokwasów[9]), a drugi błąd powstaje przez to, że sulfokwasy liczymy jako kwas siarkowy, gdy tymczasem ich ciężar drobinowy jest kilkakrotnie wyższy aniżeli u kwasu siarkowego. Dalszym źródłem niedokładności jest fakt, że kwasy odpadkowe zachowują się przy rozpuszczaniu w wodzie różnie, zależnie od własności rafinowanego oleju i stadjum rafinacji czyli od tego czy badany produkt pochodzi z pierwszej, drugiej czy też dalszej porcji kwasu siarkowego. I tak kwasy odpadkowe z rafinacji olejów parafinowych rozpuszczają się nie całkowicie w wodzie, skutkiem czego sulfokwasy, zaokludowane przez węglowodory, nie dają się całkowicie wymyć; kwasy odpadkowe z produktów bezparafinowych rozpuszczają się łatwo w wodzie z wyjątkiem kwasu pierwszego, a często i drugiego oraz kwasów, otrzymywanych przy rafinacji bardzo ciężkich olejów. W tem różnorodnem zachowaniu się kwasów odpadkowych leży prawdopodobnie przyczyna, że twierdzenie Seidenschnura o całkowitej rozpuszczalności w wodzie kwasów odpadkowych Gurwitsch[10]) uważa za „höchst merkwürdig".

Wedle Chierera i Primosta[11]), chlorek sodowy wysala sulfokwasy co pozwala oddzielić sulfokwasy od kwasu siarkowego, z drugiej zaś strony twierdzą Pilat i Sereda[12]), że nie wszystkie sulfokwasy dają się wysolić chlorkiem sodowym.

Opracowana przez nas metoda ujmuje ogólnie wszystkie kwasy odpadkowe. Można ją stosować do produktów otrzymywanych tak z olejów parafinowych jak i bezparafinowych kwasem siarkowym rozcieńczonym, stężonym czy też dymiącym. Metoda ta pozwala wydzielić i oznaczyć:

a) składniki neutralne (olej rozpuszczony, produkty polimeryzacji, kondensacji i utlenienia oleju),
b) sulfokwasy,
c) części nierozpuszczalne,
d) pozostały wolny kwas siarkowy.

Zasada rozdziału polega na zastosowaniu benzolu jako rozpuszczalnika składników neutralnych (po uprzedniem zobojętnieniu kwasu odpadkowego), i na użyciu alkoholu amylowego do wyekstrahowania sulfokwasów z roztworu kwaśnego, dzięki czemu w roztworze wodnym pozostaje niezmieniony kwas siarkowy.

Bieg analizy jest następujący: W kolbie Erlenmayera na 300 *cm*² odważa się na dobrej wadze aptecznej około 20 *g* kwasu odpadkowego i zadaje się go ok. 25%-owym roztworem ługu sodowego do silnie alkalicznej reakcji, do czego wystarcza zazwyczaj 100 *cm*³ ługu, a po dodaniu 50 *cm*³ benzolu i 20 *cm*³ alkoholu, ogrzewa się całą mieszaninę pod chłodnicą zwrotną[13]) do całkowitego rozpuszczenia się[14]).

Olej mineralny: Po całkowitem rozpuszczeniu się kwasu odpadkowego, przelewa się zawartość kolby przez lejek do rozdzielacza litrowego dodając także benzol i wodę, użytą do wymycia kolbki, a następnie dokładnie się miesza. Po kilkuminutowem staniu następuje rozdział na dwie warstwy. Dolną przelewa się do następnego litrowego rozdzielacza, wraz z tworzącą się często warstwą środkową (są to wysolone sole sodowe sulfokwasów, które łatwo rozpuszczają się w wodzie). Alkaliczny wodny roztwór ekstrahuje się kilkakrotnie benzolem, aż benzol prawie całkowicie przestanie się zabarwiać. Wyciągi benzolowe dołącza się do górnej warstwy benzolu. Razem zebrane porcje benzolu przemywa się znowu gorącą wodą do zaniku alkalicznej reakcji, a wody płóczkowe łączy się z pierwotnym roztworem alkalicznym. Jeżeli przy przemywaniu benzolu wodą powstanie emulsja, można ją rozbić albo przez dodatek małej ilości alkoholu albo przez ogrzanie. Roztwór benzolu sączy się przez wysuszony i odważony sączek. Po oddystylowaniu benzolu suszy się pozostałość w temperaturze 105° do stałej wagi, a przy ważeniu uwzględnia się tylko drugie miejsce dziesiętne.

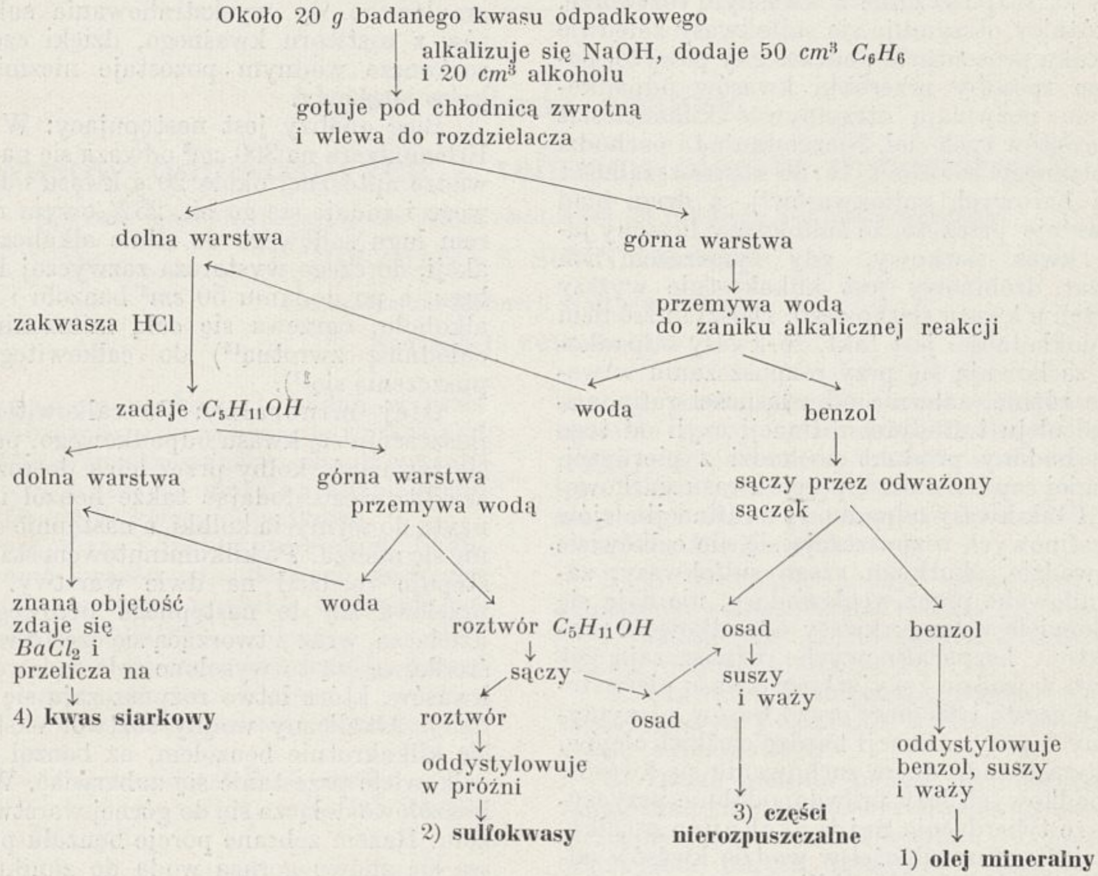
8) *Unters. Kohlenwasserstofföle u. Fette*, wyd. 7, str. 433.
9) F. Chierer i J. Primost: Przemysł Chem. **15**, 49 (1931).
10) Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung, str. 322.
11) l. c.
12) Fettchemische Umschau **41**, z. 9, 10, 12, (1934).

13) Przy kwasach łatwo rozpuszczalnych w wodzie, odpada ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną i tylko należy dobrze wymieszać, przez co następuje całkowite rozpuszczenie się.
14) Przy niektórych kwasach, specjalnie z rafinacji olejów pochodzących z rop parafinowych, w razie niecałkowitego rozpuszczenia należy odlać część rozpuszczoną i na nowo gotować z rozcieńczonym ługiem i benzolem do całkowitego rozpuszczenia się. Nieraz nie trzeba drugi raz gotować z ługiem i benzolem, bo wystarcza dobre wymieszanie z wodą.

Sulfokwasy: Roztwór alkaliczny, po ekstracji benzolem, zakwasza się silnie stężonym kwasem solnym i wykłóca alkoholem amylowym kilkakrotnie aż do słabo-żółtego zabarwienia (używaliśmy zwyczajnego technicznie czystego alkoholu amylowego). Do alkoholu przechodzą wszystkie sulfokwasy i małe ilości kwasu siarkowego. Dla usunięcia drobnych ilości kwasu siarkowego, przemywa się roztwór alkoholu amylowego małemi ilościami wody aż do pojawiającego się zabarwienia wody, bo w tym momencie zaczęczaniu benzolu i alkoholu amylowego, otrzymując części nierozpuszczalne kwasu odpadkowego.

Kwas siarkowy. Pozostały roztwór kwaśny dopełnia się do znanej objętości (zazwyczaj do 1000 względnie 1500 cm^3) i w 25 cm^3 tego roztworu oznacza się kwas siarkowy przez strącenie chlorkiem barowym; otrzymaną ilość przelicza się na materjał wyjściowy.

Schemat opisanej metody przedstawia się następująco:



łyby przy dalszem przemywaniu sulfokwasy przechodzić do roztworu wodnego. Wody z przemywania dołącza się do głównej warstwy wodnej. Przemyty roztwór alkoholowy, sączy się przez wysuszony i odważony sączek do odważonej kolby i oddystylowuje alkohol amylowy pod zmniejszonem ciśnieniem z łaźni olejowej, ogrzanej do 100°. Do dystylacji należy używać kolb z doszlifowanemi korkami (Friedrich Greiner). Po odpędzeniu alkoholu suszy się pozostałość przez godzinę w próżni przy podwyższeniu temperatury łaźni olejowej do 115°, pamiętając o tem, że wedle badań Pilata, Seredy i Szankowskiego[15]) powyżej tej temperatury następuje już widoczny sulfokwasów. Po wysuszeniu obmywa się kolbę zewnętrznie benzyną, celem usunięcia resztek oleju i waży.

Części nierozpuszczalne. Po wysuszeniu odważa się sączki otrzymane przy przesą-

Niżej podajemy wyniki analiz przeprowadzonych przy pomocy opracowanej przez nas metody, z kilkoma różnemi kwasami odpadkowemi. Dla stwierdzenia reproduktywności wyników, przeprowadziliśmy równolegle po dwa oznaczenia z każdego badanego kwasu, przyczem kilka kontrolnych oznaczeń przeprowadziła Dr. Olga Geschwindówna.

I. Drugi kwas odpadkowy z pod oleju transformatorowego z ropy bezparafinowej.

	I		II	
Ilość kwasu wziętego do analizy	20,78 g		24,65 g	
	g	%	g	
Olej mineralny	3,20	15,41	3,86	15,65
Sulfokwasy	7,70	37,05	9,17	37,20
Kwas siarkowy	9,458	45,51	11,289	45,79
Części nierozpuszczalne .	0,0214	0,10	0,0258	0,10
Razem . .	20,379	98,07	24,34	98,74

II. Kwas odpadkowy z rafinacji kwasem dymiącym (20% SO_3) oleju o własnościach: d/15 = 0,917; *V/20* = 7,18°*E*; pkt. krzep. — 48°*C*; pkt. zapł. 162°*C*.

	I		II	
Ilość kwasu wziętego do analizy.	20,10 g		21,33 g	
	g	%	g	%
Olej mineralny. . . .	0,95	4,69	0,95	4,46
Sulfokwasy	12,70	63,18	13,79	64,65
Kwas siarkowy	5,801	29,29	6,312	29,57
Części nierozpuszczalne .	0,019	0,09	0,018	0,08
Razem. .	19,47	97,25	21,07	98,76

III. Pierwszy kwas odpadkowy z pod rafinacji oleju z ropy parafinowej o własnościach *d*/15 = 0,925; *V*/50 = 4,31°*E*; pkt. zapł. 203°*C*; pkt. krzep. = 0°*C*.

	I		II	
Ilość kwasu wziętego do analizy.	20,51 g		19,79 g	
	g	%	g	%
Olej mineralny. . . .	12,13	59,19	11,85	59,83
Sulfokwasy	3,67	17,89	3,27	16,52
Kwas siarkowy	4,264	20,78	4,063	20,54
Części nierozpuszczalne .	0,330	1,61	0,331	1,67
Razem. .	20,39	99,47	19,52	98,56

Sulfokwasy, wydzielone przez nas przy pomocy alkoholu amylowego, dadzą się wedle badań Pilata i współpracowników[15]) rozdzielić przynajmniej na dwa rodzaje, różniące się rozpuszczalnością soli wapniowych. Sulfokwasy nazwane przez wspomnianych autorów „γ" dają sole wapniowe rozpuszczalne w wodzie, a nierozpuszczalne w eterze, zaś sole wapniowe α-sulfokwasów nie rozpuszczają się ani w wodzie ani w eterze.

Dla przeprowadzenia tego rozdziału wydzielone w opisany sposób sulfokwasy, rozpuszcza się w małej objętości wody i zadaje nasyconą wodą wapienną aż do alkalicznej reakcji, stwierdzonej przy pomocy papierka fenolftaleinowego, (chociaż przejście widoczne jest bezpośrednio, gdyż kwaśny roztwór brudno-zeilony zmienia się w środowisku zasadowem na kolor bronzowy). Do zasadowego roztworu dodaje się alkoholu amylowego i miesza dobrze w rozdzielaczu. Po zupełnem odstaniu się i wyklarowaniu powstają dwie warstwy, przyczem w alkoholu amylowym na pograniczu z dolną wodną warstwą wydzielają się w postaci stałej sole wapniowe nierozpuszczalne ani w wodzie ani w alkoholu amylowym. Z dolnego wodnego roztworu po odparowaniu w wysuszonem i odważonem naczyniu i wysuszeniu w temperautrze 130° do stałej wagi, otrzymuje się sole wapniowe rozpuszczalne w wodzie, nazwane przez Pilata γ-sulfokwasami. Warstwę alkoholu amylowego sączy się przez wysuszony przy 130° i zważony lejek-sączek ze szkła spieczonego i przemywa alkoholem amylowym, następnie lejek z osadem suszy się w temperaturze 130° do stałej wagi i w ten sposób otrzymuje sole wapniowe sulfokwasów, nierozpuszczalne ani w alkoholu amylowym ani w wodzie. (W przeciwieństwie do wolnych sulfokwasów sole są trwalsze i rozkładają się dopiero w temperaturze około 180°). Przez oddystylowanie alkoholu amylowego i wysuszenie pozostałości w 130° do stałej wagi, oznacza się wreszcie sole wapniowe rozpuszczalne w alkoholu amylowym a nierozpuszczalne w wodzie.

Jako przykład podajemy rozdział sulfokwasów, otrzymanych przy analizie II.

	g	% na sulfokwasy	% na kwas odpadk.
ilość sulfokwasów wziętych do analizy	13,79 g		
sole wapniowe rozpuszczalne w wodzie	3,125	22,66	14,65
sole wapniowe rozp. w alkoholu amylowym	11,29	81,87	52,93
sole wapniowe nierozp. w alkoholu amylowym . . .	0,584	4,24	2,74
	14,999	108,77	70,32

Sole nierozpuszczalne w wodzie przedstawiają substancje bezpostaciowe i w stanie wysuszonym ciemne, sole wapniowe rozpuszczalne w wodzie mają zabarwienie bronzowe.

Przez użycie alkoholu amylowego można więc sole wapniowe nierozpuszczalne w wodzie rozdzielić jeszcze dalej na dwa rodzaje.

Oznaczenie wody. W podanych analizach kwasów odpadkowych nie uwzględniono zawartości wody, którą wedle Holdego[16]) należy określać metodą ksylolową. Badania nasze jednak wykazały, że metoda ta dla danego celu zupełnie się nie nadaje, ponieważ podczas ogrzewania kwasu odpadkowego z ksylolem wolny kwas siarkowy działa silnie utleniająco, z wydzieleniem się wody i bezwodnika siarkawego, tworzą się więc pokaźne ilości wody z rozkładu kwasu siarkowego i utlenienia[17]) substancyj organicznych.

Kwas odpadkowy II, o zawartości wolnego kwasu siarkowego 29,29% przy ogrzewaniu z ksylolem dał 28% wody, przyczem kwas siarkowy prawie całkowicie został zużyty, bo pozostało go po ogrzewaniu tylko 0,136%. Jeżeli zaś ten sam kwas odpadkowy uprzednio zneutralizowano sodą, przez wymieszanie 100 *g* bezwodnego, wysuszonego węglanu sodowego z 25 *g* kwasu odpadkowego, to przy dystylacji z ksylolem otrzymuje się tylko 7,2% wody t. zn. wodę zawartą w kwasie i powstającą przy zobojętnieniu kwasów.

Wobec braku odpowiedniej metody dla oznaczania wody w kwasie odpadkowym, nie uwzględnialiśmy jej zawartości w naszych

[15]. l. c.

[16]) l. c. str. 433.

[17]) Gurwitsch: l. c. str. 44.

dotychczasowych oznaczeniach i w dalszym ciągu staramy się uzupełnić podany sposób i w tym kierunku.

Przy opracowaniu metody możliwie całkowitej analizy kwasu odpadkowego nie uwzględniliśmy drobnych ilości bezwodnika siarkawego.

Największą trudnością opisanej metody jest odpędzenie resztek alkoholu amylowego ze względu na małą trwałość sulfokwasów w podwyższonej temperaturze, co powoduje za wysokie wyniki dla sulfokwasów.

Wkońcu poczuwamy się do miłego obowiązku wyrażenia uprzejmego podziękowania p. Dr. Geschwindównie za przeprowadzenie analiz kontrolnych.

ZUSAMMENFASSUNG.

Eine neue Methode zur Untersuchung der Abfallsäuren der Mineralölraffination.

Es wurde eine Methode zur Untersuchung der aus der Raffination von Mineralölen stammenden Abfallsäuren, ausgearbeitet, welche es ermöglicht Mineralöl, Sulfosäuren, unveränderte Schwefelsäure und unlösliche Stoffe in einem Gange zu bestimmen. Diese Methode beruht auf der Anwendung von Benzol zur Extraktion der neutralen Produkte aus der alkalisierten Lösung der Abfallsäure, während Amylalkohol die Extraktion der Sulfosäuren aus saurer Lösung erlaubt. Dadurch wird eine Trennungder Sulfosäuren von der unveränderten Schwelefsäure bewerkstelligt.

Weiterhin wurde bewiesen, dass die im Werk von Holde und Bleyberg empfohlene Methode zur Wasserbestimmung in Abfällsäuren durch Destillation mit Xylol falsche Ergebnisse liefert, da bei dieser Destillation ein weiterer Zerfall der Schwefelsäure in H_2O und SO_2 vor sich geht und somit die Werte für Wasser viel zu hoch ausfallen.

Badania żywic naturalnych

Études sur les resines naturelles

Władysław STEFANOWSKI i Z. KRACZKIEWICZ

Skarżysko

Nadeszło 15 kwietnia i 27 sierpnia 1935

Skład żywic naturalnych, pochodzących z różnych gatunków drzew iglastych, jest bardzo różnorodny. Różnice w składzie zachodzą nawet dla drzew tego samego gatunku, lecz pochodzących z różnych krajów, na co prawdopodobnie składają się warunki klimatyczne i gleba.

Dla przykładu podamy tutaj, wzięte z literatury, dane niektórych gatnuków żywicy elemi:

Gatunek żywicy Elemi	L. kwasowa	L. zmydlenia	L. estryfikacji
Manilla	18—29	25—50	6—26
Youkatan Indyjski .	ok. 22	28—32	5— 7
Amerykańska . . .	1— 2	ok. 37	ok. 35
Wera Cruz	6—36	34—79	28—50
Afrykańska	13—37	ok. 39	ok. 34
Wschodnio indyjska .	ok. 34	ok. 93	ok. 59
Allmessege	ok. 39	ok. 74	ok. 35

Na terenie Polski przeważnie spotykanemi drzewami iglastemi są: sosna, jodłą świerk, modrzew. Sądząc z różnorodności składu żywic z tych drzew (jak to podaje literatura) ich dane charakterystyczne powinny być tak rozbieżne, że z łatwością należałoby identyfikować na tej podstawie poszczególne gatunki.

W literaturze polskiej i zagranicznej, nie spotyka się tych danych i dlatego, mając w dyspozycji, żywicę sosnową i jodłową z lasów Swiętokrzyskich i modrzewiową z Tyrolu, poniżej podajemy oznaczone przez nas liczby kwasowe, zmydlenia, estryfikacji i jodowe, określone z kilku próbek. Dla porównania umieszczamy również dane z literatury żywicy elemi, jako najczęściej używanej w naszym przemyśle:

Rodzaj żywicy	L. kwasowa	L. zmydlenia	L. estryfikacji	L. jodowa
Sosnowa	ok. 130	ok. 160	ok. 30	ok. 85
Jodłowa	ok. 65	ok. 75	od 10-15	160-165
Modrzewiowa	65-70	115-130	50-60	ok. 130
Elemi	10-20	25-45	15-25	ok. 50
Świerkowa	120-125	115-120	ok. 5	ok. 160

Z tablicy widać, że różnice w poszczególnych gatunkach są rzeczywiście tak znaczne, że z łatwością można na ich podstawie przeprowadzić identyfikację.

Badania żywic krajowych.

Uważając zagadnienie powyższe za interesujące nasz przemysł (np. lakierniczy) przeprowadziliśmy nadal badania nad żywicą świerkową, oraz jodłową i sosnową z innych dzielnic kraju, oraz modrzewiową krajową.

Badania te doprowadziły do danych charakterystycznych dla żywic z różnych stron Polski, które niżej przytaczamy:

L. p.	Pochodzenie żywicy	L. kwas.	L. zmydl.	L. estr.	L. jodowa
	Żywica jodłowa				
1	Nadl. Święty Krzyż woj. Kieleckie . . .	66	77	11	163
2	Nadl. Dzisna woj. Wileńskie . .	71	77	6	171
3	Nadl. Młodziatyn woj. Tarnopolskie .	84	84	0	187
4	Nadl. Żywiec woj. Śląskie . . .	91	91	0	180
5	Nadl. Kołomyja woj. Stanisławowskie	77	99	22	173
	Żywica świerkowa				
1	Nadl. Święty Krzyż woj. Kieleckie . . .	146	137	9	172
2	Nadl. Młodziatyn woj. Tarnopolskie .	151	142	9	159
3	Nadl. Żywiec woj. Śląskie . . .	160	141	19	134
4	Nadl. Wejherowo woj. Pomorskie . .	140	144,5	4,5	169
	Żywica sosnowa				
1	Nadl. Święty Krzyż woj. Kieleckie . . .	129	161	32	84
2	Nndl. Dzisna woj. Wileńskie . .	121	161	40	151
	Żywica modrzewiowa				
1	Nadl. Święty Krzyż woj. Kieleckie . . I	116	168	51	214
2	Nadl. Święty Krzyż woj. Kieleckie . . II	111	169	59	215

Powyższe dane potwierdzają w zupełności, że na podstawie liczby kwasowej, zmydlenia, estryfikacji i jodowej można odróżnić pochodzenie żywicy, jakkolwiek poszczególne liczby mogą się w niektórych wypadkach różnić, zależnie od okolicy, gdzie żywica była pobierana naprzykład liczba jodowa dla żywicy sosnowej.

Jeżeli jednak uwzględnić wszystkie dane charakterystyczne równocześnie, to zidentyfikowanie żywicy, co do jej gatunku jest zupełnie łatwe.

Jak widać z zestawienia:

1. Żywica jodłowa charakteryzuje się najniższemi liczbami kwasowemi i zmydlenia (liczba kwasowa od 66 do 91; liczba zmydlenia od 77 do 99) i stosunkowo wysoką liczbą jodową (163 — 187).

2. Żywica świerkowa ma dużo wyższą liczbę kwasową (140 — 160) i liczbę zmydlenia (137 — 145), liczbę jodową zaś prawie taką samą jak żywica jodłowa (144 — 172).

3. Żywica sosnowa posiada liczbę kwasową wyższą niż jodłowa, natomiast niższą niż świerkowa (121 — 129), podczas gdy liczbę zmydlenia ma jeszcze wyższą niż świerkowa (ok. 161), stąd odrazu zaznacza się dość wysoka liczba estryfikacji (32 — 40). Liczba jodowa wykazuje duże różnice, tak że nie można się nią posługiwać.

4. Żywica modrzewiowa posiada liczbę kwasową od 111 do 116, a więc jeszcze niższą niż sosnowa, a równocześnie liczbę zmydlenia zupełnie zbliżoną do żywicy sosnowej, stąd liczba estryfikacji staje się jeszcze wyższa niż dla żywicy sosnowej (51 — 59). Liczba jodowa jest bardzo wysoka (214 — 215) co tę żywice psecjalnie charakteryzuje.

Egzotyczna żywica elemi posiada wszystkie liczby znacznie niższe od żywic krajowych.

Ze względu na niską liczbę kwasową żywicy jodłowej i jej dużą elastyczność (jest to jedyna żywica krajowa o konsystencji mazistej, gdy inne żywice są kruche, a przynajmniej twarde), co zbliża żywicę jodłową do elemi, możliwe jest stosowanie jej jako plastyfikatora w przemyśle lakierniczym. Z tego względu należałoby dążyć do uruchomienia w Polsce eksploatacji tej żywicy z krajo wych jodeł, chociaż zbiór jej przedstawia wiele trudności, z powodu małej wydajności pojedyńczych drzew i koniecznej ostrożności aby drzew nie niszczyć.

Na zakończenie składamy podziękowanie P. Naldeśniczemu inż. Łagoszowi za umożliwienie nam otrzymania wszystkich wymienionych w pracy gatunków żywic z różnych stron kraju.

ZUSAMMENFASSUNG.

Verfasser geben an: Säurezahl, Verseifungszahl, Veresterungszahl und Jodzahl von Harzen der Kiefer, Tanne, Lerche (Tirol) und Fichte aus dem polnischen Mittelgebirge (Bergrücken von Święty Krzyż) neben dem zum Vergleich herangezogenen Elemi-Harz.

Des weiteren geben die Verfasser eine Tabelle der obigen charakteristischen Zahlen für 13 polnische Harze der Tanne, Fichte Kiefer und Lärche, die aus verschiedenen Wojewodschaften stammen.

Przeprowadzanie chlorków w azotany z pomocą kwasu azotowego.

La transformation de chlorures en nitrates à l'aide d'acide nitrique

Ś. p. R. FRANKOWSKI

Warszawa Uniwersytet. Zakład Chemji Nieorganicznej

Nadeszło 25 kwietnia 1935

W spuściźnie po ś. p. R. Frankowskim, asystencie Zakładu Chem. U. W., zmarłym w 1920 r.[1]) *pozostała praca, której wyniki pozwalam sosbie streścić w krótkości; opóźnienie w opublikowaniu spowodowane było chęcią rozszerzenia jej ram; niestety, inne tematy naukowe stanęły temu na przeszkodzie.*

K. Jabłczyński.

Celem pracy było zbadanie warunków i wydajności azotanów sodu i potasu przez odparowywanie chlorków z kwasem azotowym; naogół, reakcja przebiega według równania:

$$4\,NaCl + 5\,HNO_3 \rightarrow 4\,NaNO_3 + HCl + NOCl + Cl_2 + 2\,H_2O$$

i przesuwa się w jedną lub drugą stronę zależnie od nadmiaru jednego z odczynników. Teoretycznie na 1 *mol* $NaCl$ lub KCl powinno iść $1\frac{1}{4}$ $mol = a\,HNO_3$.

Pomiary z chlorkiem sodowym. Do miseczek wsypywano roztartą sól kuchenną w ilości 4,6768 *g* i zalewano 1 do 8 *norm* (t. j. od 6,30 do 50,42%) kwasem azotowym w stosunkach: $\frac{1}{2}$, 1, $1\frac{1}{2}$ i 2 HNO_3 na 1 $NaCl$. Po odparowaniu na kąpieli wodnej pozostałość suszono w 110°, ważono i miareczkowano nierozłożony chlorek 0,05 *n* $AgNO_3$. Wyniki znajdują się w tablicy I, gdzie podano wydajności $NaNO_3$ w stosunku do $NaCl$ i w tablicy II z wydajnościami $NaNO_3$ w stosunku do HNO_3

TABLICA I.

Wydajność $NaNO_3$ w stosunku do $NaCl$ dla $NaCl$: HNO_3 =

Norm. HNO_3	1 : 1/2	1 : 1	1 : 1 1/2	1 : 2
1	35,4	66,1	90,2	99,9
2	34,7	65,0	88,4	99,9
4	32,0	62,6	88,1	99,9
5	30,1	58,7	83,6	99,8
6	27,6	56,6	82,1	99,2
8	26,7	55,7	78,8	98,7

Z tablicy I wynika, że aby przeprowadzić całkowicie $NaCl$ w $NaNO_3$ należy brać na 1 cząsteczkę $NaCl$ conajmniej 2 cząsteczki HNO_3; dla mniejszych nadmiarów HNO_3 wydajność się nieco zmniejsza, a nawet poniżej teoretycznego stosunku 1 : $1\frac{1}{4}$ znacznie już spada wskutek reakcyj ubocznych.

[1]) Wspomnienie pośmiertne p. Roczniki Chem. 1, 38 (1921).

TABLICA II.

Wydajność $NaNO_3$ w stosunku do HNO_3 dla $NaCl$: HNO_3 =

Norm. HNO_3	1 : 1/2	1 : 1	1 : 1 1/2	1 : 2
1	70,8	66,1	60,1	49,9
2	69,4	65,0	59,0	49,9
4	63,9	62,6	58,7	49,9
5	60,1	58,7	55,7	49,9
6	55,1	56,6	54,7	49,6
8	53,3	55,7	52,5	49,3

Na tablicy II można zauważyć, że największe wydajności $NaNO_3$ w stosunku do użytego kwasu azotowego przypadają niższym stężeniom HNO_3 i jego mniejszym stosunkom do $NaCl$; mianowicie 71%, gdy użyto 1 *norm* HNO_3 i wzięto 1/2 HNO_3 na 1 $NaCl$. Pomijając koszty parowania, ten właśnie stosunek byłby najkorzystniejszy w technice, gdyż oddzielanie $NaNO_3$ od $NaCl$ nie jest trudne wobec dużej różnicy rozpuszczalności obu tych soli w 100° i 20°. Mianowicie w 100 częściach wody w 100° rozpuszcza się: 175,5 części $NaNO_3$ i 39,12 części $NaCl$, zaś w 20°: 88 części $NaNO_3$ i 35,82 części $NaCl$.

Dystylacja powtórna i potrójna. Aby się przekonać, czy dystylaty mogą służyć do dalszej przemiany $NaCl$ w $NaNO_3$, próby prowadzono w ten sposób, że mieszaninę $NaCl$ z 5 *norm* HNO_3, wziętych w stosunku $NaCl : HNO_3 = 1 : 2$, odpędzano w retorcie; dystylat skraplano i powtórnie dystylowano z taką samą, jak przedtem, ilością $NaCl$; wreszcie czynność tę powtarzano poraz trzeci. Wyniki znajdują się w tablicy III.

TABLICA III.

Dystylacja	Wydajność $NaNO_3$ w stosunku do $NaCl$	Wydajność $NaNO_3$ w stosunku do HNO_3
pierwsza . .	99,9%	49,9%
druga . . .	54,1 „	27,0 „
trzecia . .	9,4 „	4,7 „
		81,6%

Drogą trzech dystylacyj można 81,6% HNO_3 przeprowadzić w $NaNO_3$. Wynik powyższy jest technicznie zachęcający.

Próby z chlorkiem potasu wykonano podobnie, jak z solą kuchenną t. j. odpa-

rowywano na miseczce 5,9648 *g* sproszkowanego KCl z 1 do 8 *norm* HNO_3, ale tylko w stosunku $KCl : HNO_3 = 1 : 1$. Wyniki zawarte są w tablicy IV.,

TABLICA IV.

Norm. HNO_3	Wydajność KNO_3 w stosunku do KCl lub do HNO_3
1	78,7
2	76,4
4	75,7
5	75,6
6	74,9
8	69,6

Wyniki z KCl okazały się daleko lepsze, niż z $NaCl$; porównajmy tablicę IV z rubrykami 1 : 1 tablic I i II, a różnice te wystąpią wyraźnie; dla 1 *norm* HNO_3 zamiast wydajności 66,1% dla $NaCl$, otrzymujemy tu 78,7%; nadwyżka stanowi 12,6%; dla 8 *norm* HNO_3 różnica ta dochodzi do 14%.

Większa wydajność KNO_3 polega zapewne na lepszej rozpuszczalności KCl, niż $NaCl$ w 100°; w 100 częściach wody rozpuszcza się 56,6 części KCl, a tylko 39,12 części $NaCl$. W miarę odparowywania roztworu nierozłożony chlorek sodowy osiada w kryształach i już nie reaguje z HNO_3, gdy KCl pozostaje jeszcze w roztworze.

P r ó b y z $BaCl_2 . 2H_2O$. Aby się przekonać, czy i inne katjony wpływają na wydajność azotanu, zrobiono próby z krystalicznym chlorkiem barowym, biorąc go 9,7729 *g* i odparowując na miseczce z 1 do 8 *norm* HNO_3. Stosunek $1/2\ BaCl_2 . 2H_2O : HNO_3$ pozostawał 1 : 1. W tablicy V podane są wyniki.

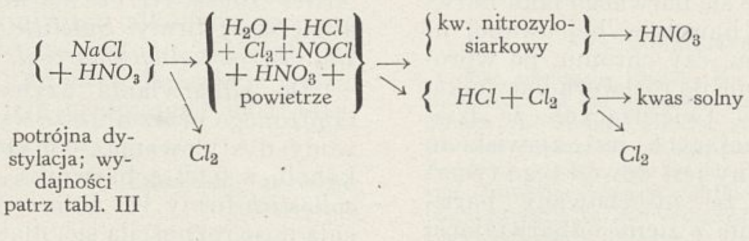
Wydajność azotanu barowego spada szybko ze wzrostem stężenia HNO_3 i to znacznie silniej, niż dla $NaCl$ (tablice I i II) i KCl (tablica IV). Zwłaszcza ciekawy jest wynik z 1 *n* HNO_3; wydajność dochodzi tu do 92,6% zarówno w stosunku do chlorku barowego, jak i kwasu azotowego, gdy dla KCl była 78,7%, a dla $NaCl$ tylko 66,1%; natomiast z 8 *n* HNO_3 wydajność azotanu baru jest zaledwie 30,6%, gdy azotanu potasu: 69,6% i azotanu sodu: 55,7%. W p ł y w r o d z a j u k a t j o n u j e s t o c z y w i s t y; prawdopodobnie i tu czynnikiem najważniejszym jest rozpuszczalność chlorku i azotanu baru; pierwszy z nich rozpuszcza się prawie tak jak KCl, gdy $Ba(NO_3)_2$ tylko 32,2 *g* w 100 *g* wody o 100° czyli znacznie mniej, niż KNO_3 (246 *g*).

TABLICA V.

Norm. HNO_3	Wydajność $1/2\ Ba\ (NO_3)$, w stosunku do $1/2\ BaCl_2$ lub HNO_3
1	92,6
2	84,2
4	67,7
5	55,9
6	42,6
8	30,6

P r z e r ó b d y s t y l a t ó w. Jak wynika z równania, przytoczonego z początku, produktami dystylacji są: HCl, Cl_2 i $NOCl$. Z nich chlorowodór i chlorek nitrozylu w całości pozostają w dystylacie, gdy chlor w znacznej części uchodzi i może być pochłonięty przez wapno lub wodzian sodowy na podchloryny. Aby się przekonać, jak dalece jest możliwe rozdzielenie pozostałych produktów, do dystylatu z trzeciej dystylacji (patrz wyżej) dodano 40% (na wagę) stężonego kwasu siarkowego i ogrzewano na kąpieli wodnej, przepuszczając jednocześnie powietrze; w rozcieńczonym kwasie siarkowym pozostało zaledwie 1,7% HCl; resztę HCl wraz z tlenkami azotu oraz drobną ilością chloru wprowadzano do szeregu płóczek ze stężonym kwasem siarkowym. Już w czwartej płóczce nie było tlenków azotu, które zostały pochłonięte w trzech pierwszych płóczkach, dając kwas nitrozylosiarkowy; stąd łatwo już jest wypędzić kwas azotowy. Resztę gazów wprowadzano do wody, otrzymując 27,7% HCl. Wreszcie chlor pochłaniano przez wapno na podchloryn.

Schematycznie cały przebieg przedstawia się w sposób następujący:



Wobec niewielkich ilości dystylatu i strat, wydajności poszczególne nie mogły być ściśle wyznaczone. Mniej więcej otrzymano liczby następujące:

1) w stosunku do HNO_2 : 81,70% jako $NaNO_3$ (patrz tablica III) oraz ok. 15%, jako HNO_3 w kwasie nitrosiarkowym; strata 3,3%.

2) w stosunku do HCl: ok. 26,3% jako kwas solny 27,7%, ok. 20% jako kwas solny

2,5% i ok. 50% jako chlor (podchloryn); strata: 3,7%.

Przeprowadzanie KCl w KNO_3 na drodze konwersyjnej. Podobnie jak z KCl i $NaNO_3$ otrzymuje się KNO_3 na skutek różnicy rozpuszczalności tych soli w wyższej i niższej temperaturze, tak też z KCl i HNO_3 spróbowano otrzymać KNO_3. Różnice rozpuszczalności obu tych soli w 100 *g* wody o różnej temperaturze daje następująca tabliczka:

	100°	20°	0°	—5°
KCl . . .	56,6	34,31	28,5	27,0 *g*
KNO_2 . . .	246	31,59	13,27	10,75 *g*

Spadek rozpuszczalności dla KCl jest niezbyt duży, gdy dla KNO_3 — ogromny; to też z mieszaniny $KCl + HNO_3$ po ostudzeniu winien wydzielić się KNO_3. Zrobiono kilka pomiarów, korzystając z niewielkiej tylko różnicy temperatur: od 20° do 0°. Brano: 2 KCl + 1 HNO_3 (5 *norm*) w temperaturze pokojowej; po rozpuszczeniu się KCl studzono do 0° i odcedzano. Kryształy zawierały: 43,3% KNO_3, co odpowiada 76,8% wydajności w stosunku do użytego HNO_3. Przesącz zawierający resztę HNO_3 odparowywano z dodatkiem KCl, podobnie jak z $NaCl$. W pozostałości po odparowaniu znaleziono jeszcze 13,16% KNO_3 w stosunku do całej ilości HNO_3. Razem w obu czynnościach otrzymano 89,96% KNO_3, co stanowi bardzo dobrą wydajność azotanu potasowego. Jeśliby wziąć większe różnice temperatur, wydajność prawdopodobnie jeszcze się zwiększy.

Wyniki powyższe, zwłaszcza sposób konwersyjny, stwarzają możliwość technicznego wytwarzania azotanu potasu z chlorku potasu i syntetycznego kwasu azotowego, tembardziej, że oddzielanie KNO_3 od KCl ze względu na duże różnice ich rozpuszczalności nie jest trudne.

ZUSAMMENFASSUNG.

Verfasser zeigt auf Grund, an $NaCl$. KCl und BaC durchgeführter Versuche, dass eine technisch aussichtsreiche Möglichkeit besteht zur Darstellung von KNO_3 aus KCl und synthetischer HNO_3.

O przyczynie działania ziem odbarwiających

Notes sur le principe de l'action des terres décolorantes

Dr. Edward ERDHEIM

Drohobycz

Nadeszło 25 kwietnia 1935

W pracach mych na temat przyczyny działania tak zwanych ziem odbarwiających wyraziłem przekonanie, że działanie to nie jest zjawiskiem natury fizycznej, t. j. że nie chodzi tu o adsorbcję, jak np. przy węglu aktywowanym, lecz o reakcję chemiczną, która prowadzi do wytworzenia się laku barwnika z żelazem, glinem, wapniem lub magnezem, zawartemi jako związki w ziemiach odbarwiających[1]). Zjawisko to wyobrażam sobie podobnie, jak wytworzenie się barwnego laku barwnika (*Farblack*) na bawełnie, bejcowanej uprzednio w soli glinu, czy chromu, po wprowadzeniu jej następnie do roztworu barwnika.

Przez fachowców, twierdzących, że działanie ziem odbarwiających jest zjawiskiem adsorbcji, prowadzony jest dowód tego twierdzenia w ten sposób, że ,,adsorbowany" barwnik daje się następnie z ziemi odbarwiającej wyekstrahować[2]). Weldes jednak, badający to zjawisko przyznać musiał, że barwnika w zupełności wyekstrahować nie można[3]).

Przeprowadzając badania na ten temat starałem się dojść do rezultatów Weldesa. Chcąc jednak mieć dokładne porównanie użyłem oprócz ziemi odbarwiającej naturalnej *Fuller Earth NV* i ziemi odbarwiającej sztucznie aktywowanej *Montana Z*, również dwu gatunków węgli odbarwiających a mianowicie węgla amerykańskiego *Special Decolorising Active Black Nr. 2* marki *Nuchar* i węgla angielskiej firmy *Sutcliffe, Speakman & Co. Ltd. Decolorising Charcoal, Quality 2*.

Do odbarwiania użyłem roztworu sporządzonego przez dłuższe wytrząsanie 200 cm^3 wody dystylowanej + 7 cm^3 96%-owego alkoholu z 0,02 *g* barwnika *Zitronengelb, benzollöslich* firmy *W. Brauns* we Wiedniu. Niecała ilość rozpuściła się, dlatego reszta została odsączona; przesącz był zupełnie klarowny i posiadał barwę żółtą.

40 cm^3 powyższego roztworu wytrząsano każdocześnie z 1,2 *g* czyli 3% wymienionych czterech odbarwiaczy, a mianowicie w temperaturze około 18° przez dziesięć minut. Następnie pozostawiano godzinę w spokoju i

[1]) E. Erdheim. O działaniu ziem odbarwiających. Przemysł Naftowy **10**, 195 (1935).
E. Erdheim i O. Schneider. Ueber die Ursache der bleichenden Wirkung der Bleicherden. Petroleum **31**, z. 16, str. 1 (1935).
E. Erdheim. Ueber die Ursache der bleichenden Wirkung der Bleicherden. Petroleum **31**, z. 29, str. 7 (1935).

[2]) O. Eckart, Seifensiederztg. **53**, 726 (1926).
O. Eckart, Seifensiederztg. **54**, 82 (1926).

[3]) Weldes, Praca doktorska, Monachjum 1923.

wytrząsano raz jeszcze przez dziesięć minut. Po odstaniu się przez 18 godzin mierzono odbarwienie przy pomocy kolorymetru Hellige'go, wynosiło ono:

TABLICA 1

Odbarwiacz	Stopień odbarwienia:
Fuller Earth NV	6.7%
Montana Z	96.0%
Active Black Nr. 2	96.0%
Decolorising Charcoal 2	96.0%

Jak widać z powyższej tablicy odbarwienie przy pomocy ziemi naturalnej jest tylko nieznaczne, podczas gdy siła odbarwienia ziemi aktywowanej nie ustępuje sile obu węgli aktywowanych.

Użyte odbarwiacze odsączono i wysuszono je przez leżenie na powietrzu. Po trzech dniach były one zupełnie suche. Następnie ekstrahowano te odbarwiacze przez wygotowywanie każdego z nich w ilości 1,0 *g* z 33,4 cm^3 acetonu. Wygotowywanie odbywało się w kolbce o pojemności 50 cm^3 przez gotowanie z acetonem podczas 20 minut przy nasadzonej chłodnicy zwrotnej. Po ochłodzeniu odsączono aceton i mierzono kolorymetrycznie jego zabarwienie przy pomocy kolorymetru, używając jako standardu roztworu, użytego poprzednio do odbarwiania, otrzymujące temsamem możność podawania zabarwienia w jego procentach, podobnie, jak przy mierzeniu odbarwienia.

TABLICA 2

Odbarwiacz ekstrahowany:	Zabarwienie ekstraktu:
Fuller Earth NV	8.3%
Montana Z	25.0%
Active Black Nr. 2	00.0% (bezbarwny).
Decolorising Charcoal 2	00.0% (bezbarwny).

Do ekstrahowania użyto tyle acetonu na użytą ilość odbarwiacza, ile uprzednio przy odbarwianiu wzięto zabarwionego roztworu na tę samą ilość odbarwiacza; mianowicie: przy odbarwianiu na 1,2 *g* odbarwiacza 40 cm^3 roztworu, przy ekstrakcji na 1,0 *g* odbarwiacza 33,4 cm^3 acetonu. Stosowany przy badaniach żółty barwnik dawał w roztworze wodnym, zawierającym nieco alkoholu, ten sam odcień, co w roztworze acetonu. Należało się przeto spodziewać, że jeżeli ekstrakcja będzie *zupełna*, otrzyma się następujące ekstrakty:

TABLICA 3.

Odbarwiacz ekstrahowany:	Zaharwienie ekstraktu:
Fuller Earth NV	6.7% standardu
Montona Z	96.0% ,,
Active Black Nr. 2	96.0% ,,
Decolorising Charcoal 2	96.0% ,,

Porównanie tablicy 2 z tablicą 3 wykazuje, że wynik ekstrakcji był zupełnie nieoczekiwany. Przy ziemi naturalnej zabarwienie ekstraktu jest o 24% większe, aniżeli powinno ono być wedle powyższego. Przy ziemi aktywowanej ekstrakt zawierał jedynie 26% barwnika adsorbowanego przy odbarwianiu. Największą jednak niespodzianką jest, że oba węgle aktywowane, nie dały się wogóle wyekstrahować.

Przy węglach aktywowanych odbarwianie jest napewno zjawiskiem adsorbcji, należało się zatem w tym wypadku spodziewać, że będzie tu możliwa zupełna ekstrakcja odbarwiacza. Tymczasem efekt ekstrakcji jest wprost przeciwny. W przeciwieństwie do tego ziemie odbarwiające dają się wyekstrahować, dając raz ekstrakt ciemniejszy, aniżeli należało się tego spodziewać, co wskazywać może na zmianę, zaszłą z barwnikiem samym, drugi raz dając ekstrakt jaśniejszy, aniżeli się spodziewano. To ostatnie zjawisko nie jest zupełnie wytłómaczone. W każdym razie z powyższego jasno widać, że odbarwianie przez ziemie odbarwiające musi mieć inne przyczyny, aniżeli odbarwianie przez węgle odbarwiające.

Podane tu wyniki badań uważam jedynie za sprawozdanie tymczasowe. Wykonałem już cały szereg dalszych prac, by poruszoną sprawę wyjaśnić i podam je do wiadomości po zupełnem ukończeniu badań.

Streszczenie.

Podano tymczasowe wyniki badań nad przyczyną działania ziem odbarwiających. Przeprowadzono porównanie, wychodząc z założenia, że jeżeli działanie to jest adsorbcją, podobnie, jak działanie węgli aktywowanych, to zachowanie się ziem odbarwiających, użytych do odbarwienia, musi być przy ekstrakcji takie samo, jak zachowanie się węgli aktywowanych. Wyniki badań wykazały jednak, że zachowanie się użytych do odbarwienia ziem odbarwiających jest przy ekstrakcji zupełnie odmienne, aniżeli zachowanie się węgli aktywowanych. Konieczny zatem stąd wypływa wniosek, że przyczyny działania ziem odbarwiających są inne, aniżeli przyczyny odbarwiania przez węgle aktywowane. Ostateczne wyjaśnienie tych przyczyn przynieść mają dalsze badania.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die eigentliche Ursache der bleichenden Wirkung der Bleicherden ist mit Sicherheit noch nicht bekannt. Im Gegensatz zur Ansicht mancher Autoren, dass es sich dabei um eine Adsorption handelt, hat Verfasser seiner Ansicht Ausdruck gegeben, dass bei der Entfärbung mit Bleicherden eine chemische Reaktion stattfindet, die zu einer Farblackbildung führt[1]). Bei den Versuchen, die mit einer natürlichen, einer aktivierten Bleicherde und mit zwei Aktivkohlen durchgeführt wurden, stellte es sich heraus, dass das Verhalten der zur Entfärbung benutzten Bleicherden bei einer nachfolgenden Extraktion mit Aceton, ein ganz anderes ist, als das Verhalten der beiden Aktivkohlen. Während sich nämlich bei ersteren der Farbstoff im verschiedenem Grade durch Aceton extrahieren lässt, ist dies bei den Aktivkohlen überhaupt nicht der Fall. Dies berechtigt wohl zu dem Schlusse, dass die entfärbende Wirkung der Bleicherden eine andere Ursache hat, als die der Aktivkohlen. Weitere Untersuchungen, die im Gange sind, sollen diese Frage klären.

Gospodarka materjałowa w przemyśle spirytusowym

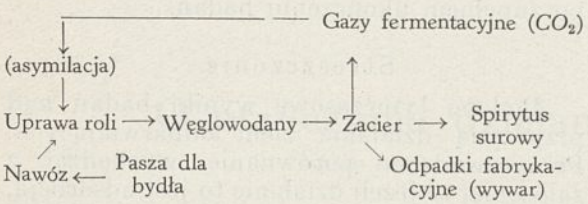
L'administration du matériel dans l'industrie de l'alcool

Inż. L. KOWALCZYK

Dyrekcja Państwowego Monopolu Spirytusowego — Biuro Badań i Norm

Nadeszło 15 lutego 1935

Mało która gałąź przemysłu chemicznego może poszczycić się tak dobrą gospodarką materjałową, jak przemysł spirytusowy[1]). Przemysł ten nie tylko nie daje żadnych odpadków, lecz przerabia nawet odpadki innych gałęzi przemysłu chemicznego (węglowodanowego). Naprzykład z melasu, produktu odpadkowego przy fabrykacji cukru, przez odpowiednio poprowadzoną fermentację otrzymuje się surówkę melasową względnie drożdżową, tak samo z miazgi kartoflanej (produkt odpadkowy przy fabrykacji skrobi) i z ługów posulfitowych (przy wyrobie papieru i celulozy z drewna) przez staranną fermentację zapomocą odpowiedniego gatunku drożdży otrzymuje się spirytus (Szwecja, Niemcy) i t. d. Jeśli chodzi o bilans materjałowy przemysłu spirytusowego, to stanowi on cykl zamknięty i można go wyrazić zapomocą następującego schematu.



Jedynym dostawcą surowców dla przemysłu fermentacyjnego (węglowodany) jest przemysł rolny (ziemia) dzięki skomplikowanym procesom biologicznym, które pozwalają roślinie przyswajać części pożywne z gleby i z powietrza. Czynnikiem wywierającym decydujący wpływ na bieg tych procesów jest bezwątpienia światło i ciepło słoneczne. Surowce przemysłu fermentacyjnego dostarczane są nam przez naturę pod najróżnorodniejszemi postaciami, lecz wspólną cechą ich jest jednakowy skład chemiczny, który wyraża się ogólnym wzorem: $C_m(H_2O)_n$. Z różnych surowców przemysłu spirytusowego należy wymienić: nasiona zbóż (kukurydza, żyto, jęczmień, owies, sago, ryż i t. d.), łodygi roślin zawierających węglowodany, jak cukier, celuloza, inulina (np. trzcina cukrowa, słoma, paździerze konopne i lniane, pochewki po nasionach bawełny), części podzimene roślin: kłącza, bulwy i korzenie (np. ziemniaki, topinambur, buraki, cykorja, manjok i t. p.), owoce pestkowe i inne (jabłka, gruszki, banany, figi, żołędzie, kasztany), jagody (winogrona, czarne jagody i t. d.), gotowe produkty spożywcze (mąka, cukier, miód), całe rośliny (celuloza drzewna, trociny, mchy torfiaste i inne, torf, paprocie, wodorosty), odpadki fabrykacyjne różnych gałęzi przemysłu (melas, wytłoki buraczane, odpadki przy fabrykacji skrobi czyli t. zw. miazga kartoflana, ługi pocelulozowe, odpadki z owoców i jagód, odpadki browarniane), sok z brzozy i klonu i t. d. Zwiększanie ilości surowców przemysłu fermentacyjnego nie jest ograniczone, gdyż nie pochodzą one z ograniczonych zapasów natury (wyczerpujących się stopniowo i nie dających się już regenerować), lecz z niejako bieżącej produkcji ziemi. Produkcja ta jest stale odnawiana i posiada również nieograniczone możliwości rozwoju, który jest uwarunkowany li tylko ilością węglowodanów wydawanych przez ziemię, natomiast zwiększenie produkcji węglowodanów zależy od kilku czynników, jak stopień kultury rolnej danego kraju, wykorzystanie nieużytków oraz zastosowanie nowych źródeł węglowodanów. Widzimy więc z tego krótkiego przeglądu surowców przemysłu spirytusowego, że uzyskiwanie ich nie przedstawia specjalnych trudności i mogą być one produkowane na całej kuli ziemskiej, gdzie tylko istnieje życie roślinne. Zatem istnienie i rozwój przemysłu spirytusowego są wielce ułatwione dzięki łatwo dostępnym surowcom, które nie wymagają ani specjalnych warunków, ani też nie są ograniczone terenem (tak jak np. węgiel, nafta, siarka).

Przechodząc do bliższego omówienia bilansu materjałowego przemysłu spirytusowego, wyrażonego przez schemat podany na początku, musimy zastanowić się nieco nad samym procesem fermentacji i jego bilansem materjałowym. Węglowodany poddawane fermentacji przedewszystkiem muszą być zamienione na formy prostsze, podlegające łatwo właściwej fermentacji, t. j. na cukry proste, heksozy względnie pentozy. Schematycznie proces fermentacji wyraża się równaniem (Gay-Lussac'a): $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$.

Nie wyraża ono ubocznych procesów fermentacji, które w ostatecznym efekcie dają też pewne produkty w większej lub mniejszej ilości, zależnie od sposobu prowadzenia fermentacji, jak: aceton, aldehyd octowy, eter dwuetylowy, alkohol metylowy, metyloamina i inne aminy alifatyczne, octan etylu, alkohol izopropylowy, keton metylo-etylowy, alkohol propylowy, alkohol butylowy i izobutylowy, amylowy i izoamylowy, wyższe etery, estry kwasu masłowego i walerjanowego, produkty kondensacji aldehydu octowego (aldehyd i alkohol krotonowy), acetal, kwas octowy i inne kwasy alifatyczne, furfurol, gliceryna i t. d. oraz CO_2. Produkty te mogą mieć pewne zastosowanie i przez to posiadają również wartość (często celowo prowadzi się fermentację w ten sposób, aby otrzymać więcej droższego produktu ubocznego).

Praktycznie jednak fermentacja nigdy nie dobiega do końca i część węglowodanów zostaje w zacierze, który oprócz tego zawiera wodę i części składowe surowców, nieulegające fermentacji, np. białko, tłuszcze, garbniki (drzewnik) i t. d. Zatem ostatecznie w wyniku fermentacji otrzymujemy: 1) spirytus surowy i uboczne produkty fermentacji (t. zw. surówka), 2) gazy fermentacyjne, zawierające głównie CO_2 i 3) wywar, składający się z nieprzefermentowanych substancyj.

O znaczeniu spirytusu w gospodarstwie społecznem i o jego rozlicznem dziś zastosowaniu nie będziemy w tem miejscu mówić; w każdym razie należy stwierdzić, że oprócz znaczenia i zastosowania obecnego — „spirytus jest płynnem paliwem przyszłości", kiedy wyczerpią się dzisiejsze źródła energji, jak węgiel i nafta. Bilans przerobu spirytusu surowego i zużytkowanie różnych jego gatunków oraz ubocznych produktów fermentacji będzie omówione niżej.

Gazy fermentacyjne, zawierające głównie CO_2 zostają przeważnie wypuszczone w powietrze i dostarczają roślinom

[1]) Chem. Ztg. 58. 759. (1934).

węgla przez proces asymilacji CO_2. W ten sposób część węgla z węglowodanów wraca zpowrotem do jego obiegu kołowego w naturze. W większych zakładach fermentacyjnych opłaca się CO_2 z gazów oczyszczać i po sprężeniu względnie skropleniu używać w różnych celach. Tak samo w dużych zakładach amerykańskich przy fermentacji acetonowej, wydzielający się wodór jest zużywany do celów przemysłowych, np. do syntezy amoniaku.

Wywar składający się z reszty nieprzefermentowanych węglowodanów oraz ze składników niefermentujących (jak białko, tłuszcze, garbniki) pozostaje po odpędzeniu z zacieru alkoholu z pewną ilością wody i ubocznych produktów fermentacji.

Skład wywaru zależy od surowca poddanego fermentacji. Główne jego zastosowanie wynika ze składu, posiadającego dużą wartość odżywczą. Wywar zatem służy jako pasza dla bydła (i w formie uszlachetnionego nawozu wtraca do ziemi). Wywar z melasy zostaje stężony a następnie spalony własnem ciepłem w odpowiednich urządzeniach (Porion) na nawóz potasowy. W ten sposób bilans materjałowy przemysłu spirytusowego zostaje zamknięty, przyczem rezultatem takiego cyklu jest tylko cenny produkt — mianowicie spirytus surowy (surówka).

Aby otrzymać z surówki spirytus, zanjdujący zastosowanie w praktyce (bądź do wyrobu wódek, bądź do różnych celów technologicznych: do napędu (odwodniony), do wyrobu denaturatu i octu, jako rozpuszczalnik i t. p.) należy ją poddać pewnym zabiegom technicznym celem uwolnienia od zanieczyszczeń mechanicznych) przypadkowych i chemicznych (uboczne produkty fermentacji). Następuje to podczas procesu rektyfikacji surówki, względnie odwadniania. Otrzymane równocześnie podczas tych procesów produkty odpadkowe (przedgony i niedogony) stanowiły do niedawna wielki balast, gdyż otrzymywane są w stosunkowo dużej ilości, a zastosowanie mają ograniczone. Zatem sprawa właściwego zużytkowania poślednich gatunków spirytusu posiada wielkie znaczenie w całokształcie gospodarki spirytusowej. Do poślednich gatunków spirytusu zaliczane są: rektyfikaty II i III gatunku z rektyfikacyj oraz t. zw. etery z zakładów odwadniających.

Bilans materjałowy oczyszczania spirytusu surowego w rektyfikacjach jest stosunkowo prosty i daje się wyrazić następującym schematem.

Spirytus surowy (surówka)
- → Rektyfikat I gat. → Wódki (spirytus konsumcyjny)
- → Rektyfikat II gat. → Ocet, denaturat
- → Rektyfikat III gat. → { Lakiery i politury; Napęd traktorów; Odwadnianie; Denaturacja }
- → Oleje fuzlowe → Estry, lakiery, esencje jadalne
- → Woda + zanieczyszczenia

Sprawa zużytkowania rektyfikatów II gatunku jest zupełnie dobrze rozwiązana przez zastosowanie ich do wyrobu denaturatu, względnie do fabrykacji octu. W ostatnich czasach do denaturacji idzie przeważnie surówka ziemniaczana, natomiast rektyfikat II gatunku w większości wypadków bywa używany do powtórnego oczyszczania na rektyfikat I gatunku. Znacznie gorzej jest z właściwem zużytkowaniem rektyfikatów III gatunku, gdyż wskutek dużej zawartości ubocznych produktów fermentacji nie może on być użyty bezpośrednio do skażania, a jedynie w mieszaninie i to w ilości najwyżej 10%. Tak samo zastosowanie tego gatunku spirytusu do napędu traktorów rolniczych oraz do wyrobu lakierów i politury, wskutek dużych jego ilości, sprawy zupełnie nie rozwiązuje. Dopiero zużytkowanie rektyfikatów III gatunku z rektyfikacyj do odwadniania stanowi właściwe rozwiązanie w gospodarce spirytusowej. W rezultacie z przerobu surówki otrzymuje się: rektyfikaty I i II gatunku, spirytus odwodniony, oleje fuzlowe i t. zw. etery, które nadają się zupełnie dobrze do napędu traktorów (wykazały to liczne doświadczenia, przeprowadzone na traktorach) oraz do sporządzania lakierów i politur niższej jakości.

Należy również kilka słów powiedzieć o bardzo cennym produkcie, otrzymywanym z surówki zarówno przy rektyfikowaniu jej, jak i przy odwadnianiu — mianowicie o olejach fuzlowych, składających się głównie z wyższych alkoholi alifatycznych, jak propylowy i izopropylowy, butylowy i izobutylowy, amylowy i izoamylowy i t. p. i mających szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym do wyrobu estrów, dobrych lakierów, esencyj jadalnych i t. p. Właściwie więc oleje fuzlowe stanowią najcenniejszy produkt fermentacji węglowodanów. W wypadku fuzli rozcieńczonych (zawierają dużą ilość nieodpędzonego alkoholu etylowego) przemywa się je roztworem soli kuchennej lub wprost wodą i otrzymane stąd czyste oleje fuzlowe idą do dalszego przerobu, natomiast wody fuzlowe, zawierające pewną ilość spirytusu — do rozcieńczania surówki w kotle kolumny rektyfikacyjnej.

Jeśli chodzi o bilans procesu odwadniania (czy to surówki, czy też rektyfikatów III gatunku), to będzie on następujący:

Spirytus surowy (Rektyfikaty III gat.)
- → Etery { Napęd traktorów; Lakiery i politury }
- → Woda + zanieczyszczenia
- → Oleje fuzlowe
- → Spirytus odwodniony

Odwadnianie rektyfikatów III gatunku wskutek dużej zawartości ubocznych produktów fermentacji powoduje pewne trudności fabrykacyjne, które jednak przy starannem prowadzeniu procesu przeważnie dały się usunąć i otrzymany z rektyfikatów III gatunku spirytus odwodniony jest tej samej jakości, co otrzymany z odwadniania surówki. Trudności odwadniania rektyfikatów III gatunku są następujące:

1) przeciążenie kolumienek eterowej i fuzlowej (obliczonych na przerób surówki) wskutek dużej, w poślednich gatunkach, zawartości aldehydów, estrów, kwasów, fuzli i t.p.,

2) możliwość tworzenia się na przewodach kolumny fuzlowej i u dołu kolumny odwadniającej osadów, co zwiększa zużycie pary oraz powoduje przerwy w fabrykacji wskutek konieczności częstego czyszczenia aparatury. Osady powstają wskutek znacznego zanieczyszczenia rektyfikatów III gatunku oraz dolewania do nich wód fuzlowych z przemywania fuzli roztworem soli kuchennej.

Przez poprowadzoną w ten sposób gospodarkę spirytusu surowego otrzymujemy cały szereg różnej jakości spirytusów, które znajdują odpowiednie zastosowanie. Gospodarka taka jest prawie doskonała (podobnie jak ogólna gospodarka materjałowa przemysłu spirytusowego), gdyż nie daje żadnych absolutnie odpadków, które w różnych dziedzinach przemysłu chemicznego stanowią bardzo często mało wartościowy lub wprost bezwartościowy balast.

Streszczenie.

Analiza gospodarki materjałowej przemysłu fermentacyjnego oraz przerobu spirytusu surowego prowadzi do wniosku, że gospodarka ta:

1) stanowi obieg zamknięty,
2) nie daje nieużytecznych odpadków,
3) pod względem celowego zużytkowania wszystkich materjałów jest prawie doskonała.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die Durchmusterung der Materialwirtschaft des Gärungsgewerbes und der Vararbeitung von Rohspiritus führt zum Schluss, dass dieselben:

1, einen geschlossenen Kreislauf bilden,
2, keine unverwertbaren Abfälle liefert, und
3, bezüglich der zweckmässigen Verwertung aller Materialien fast Vollkommenheit erreicht.

Lepkość roztworów ciał wysokocząsteczkowych, szczególnie celulozy

La viscosité des solutions des composés à grandes molécules et surtout celles de la cellulose

J. MARCHLEWSKA

Wiedeń, I Zakład Chemiczny Uniwersytetu—Włocławek „Celuloza"

Nadeszło 12 kwietnia 1935

Wstęp.

Tarcie wewnętrzne gazów z dawna budziło zainteresowanie teoretyczne. Badania nad lepkością cieczy przyczyniły się do wyjaśnienia budowy materji, znalazłszy jednocześnie duże zastosowanie praktyczne, co przyczynił się znacznie do zebrania obszernego materjału doświadczalnego.

Dalszy rozwój techniki wysunął na plan pierwszy kwestję lepkości roztworów, a w ostatnich czasach wskutek szybkiej rozbudowy przemysłu kauczukowego, filmowego i sztucznego jedwabiu wyłoniło się szczególnie zagadnienie lepkości ciał wysokocząsteczkowych; doświadczenie bowiem okazuje, że o użyteczności roztworów stosowanych do lania filmów lub przędzenia decyduje w dużej mierze lepkość.

Początkowo poszukiwano na drodze czysto empirycznej związku pomiędzy tarciem wewnętrznem i własnościami ciał wysokocząsteczkowych, starając się znaleźć zależność pomiędzy lepkością, stężeniem i ciężarem cząsteczkowym.

Dopiero później zaczęto dążyć do wyjaśnienia tych zależności, wychodząc z założeń teoretycznych.

Zadaniem niniejszego referatu jest odzwierciedlenie dzisiejszego stanu naszych wiadomości o lepkości ciał wysokocząsteczkowych, specjalnie zaś celulozy.

Wstępne uwagi z hydronamiki.

Ciecz, którą uważamy w przybliżeniu jako środowisko ciągłe, może się znajdować albo w stanie spoczynku albo ruchu.

Dla cieczy w stanie spoczynku wystarcza znajomość ciśnienia hydrostatycznego P i sił zewnętrznych, aby móc wyczerpująco opisać wpływ sił, działających pomiędzy cząsteczkami.

Dla ruchu cieczy doskonałych wystarcza również wyłącznie przyjąć działanie ciśnienia i sił zewnętrznych[1]).

Inaczej dla cieczy niedoskonałych, mianowicie: gdy w cieczy niedoskonałej porusza się ruchem postępowym ciało sztywne, to napotyka ono na opór — w przeciwieństwie do cieczy doskonałych.

(Ciecze niedoskonałe stawiają bowiem opór przeciwko zmianie kształtu, zupełnie tak, jak ciało elastyczne. Różnica pomiędzy taką cieczą, a ciałem elastycznem polega na tem, że dla cieczy miarodajną jest tylko szybkość zmiany kształtu dla ciał elastycznych natomiast sama zmiana kształtu).

Na podstawie opisanego zachowania się cieczy niedoskonałych można przyjąć, że prócz ciśnienia istnieją jeszcze i inne siły między cząsteczkami cieczy, których powstanie można wytłómaczyć wzajemnem oddziaływaniem warstw cieczy, poruszających się w przeciwnych kierunkach.

Odnośną siłę nazywamy **tarciem wewnętrznem**, a jej zdolność (wskutek tarcia wewnętrznego) przenoszenia oddziaływań z cząstki na cząstkę **lepkością**.

Według Newtona[2]) określa się spółczynnik lepkości zapomocą równania:

$$\tau = \eta \frac{dl'}{ds} \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

które mówi, że siła ścinająca τ (wyrażona w g/cm^2) jest proporcjonalna do spadku szybkości $\frac{dv}{ds}$ obu o ds oddalonych warstw cieczy, między któremi obserwuje się przenoszenie sił przez tarcie.

Dynamiczną jednostkę lepkości określamy w ten sposób, że w przepływającej cieczy szybkość prostopadła do kierunku przepływu l linjowo spada i na jednostkę powierzchni ($1\ cm^2$) między dwiema warstwami w odległości jeden ($1\ cm$) wywiera siłę ścinającą jeden ($1\ dyna$).

Stąd spółczynnik lepkości posiada wymiary:

$$\eta = g \cdot cm^{-1} \cdot sek^{-1}$$

Jednostkę lepkości nazywamy **poizą** (dla uczczenia **Poiseullea**) a jej setną część centypoizą.

Spółczynnik lepkości wyrażamy w poizach, jego odwrotność nazywamy spółczynnikiem **płynności** i wyrażamy przez 1/poizę.

Jako lepkość względną $\eta_{wzgl.}$ oznaczamy stosunek spółczynnika lepkości roztworu do spółczynnika lepkości rozpuszczalnika:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$$

---

[1]) Euler, równania zasadnicze cieczy doskonałych.

[2]) J. Newton, Mathemat. Prinzipien der Naturlehre 2, 268; wyd. niem. I. Ph. Wolfus, Berlin (1872), R. Oppenheim.

Jako lepkość właściwą $\eta_{wł}$ przyjmuje się według Staudingera[3]) różnicę: lepkość względna — 1.

$$\eta_{wł} = \frac{\eta_r - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{wzgl} - 1$$

Lepkość można oznaczyć różnymi sposobami, jednak specjalnie proste i pewne okazały się trzy metody:

1. Biorąc pod uwagę przepływ cieczy o lepkości η przez rurkę w kształcie walca kołowego, którego promień równa się a, a długość l i na końcach którego panują ciśnienia hydrostatyczne p_1 i p_0.

W tym przypadku siły tarcia znajdują się w równowadze tylko z ciśnieniem hydrostatycznem i siłą ciężkości; przeszkadzające siły bezwładu odpadają wobec założenia, że ciecz składa się z cienkich lameli (wszystkie cząstki cieczy posiadają równoległe wektory szybkości). Przepływ taki nazywamy przepływem laminarnym.

Przedstawiając rozkład szybkości v jako funkcję promienia lameli r otrzymuje się następujące równanie:

$$V = \frac{p_1 - p_0}{4\eta \cdot l}(a^2 - r^2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

$v(r) = 0$ dla $r = a$ (przyczem jako warunek graniczny dla powierzchni styku cieczy ze ścianą rurki przyjmujemy najbardziej naturalne i zwykle w hydrodynamice używane założenie — mianowicie to, że ciecz nie znajduje się w żadnym ruchu względnym w stosunku do ściany, innemi słowami, że ciecz całkowicie przylega do ciała stałego.

Równanie (2) przedstawia nam paraboliczny rozkład szybkości na przekroju poprzecznym rurki z maksymum szybkości na osi rurki i wartością zerową przy jej ścianach.

Przez proste scałkowanie równania (2) otrzymuje się całkowitą ilość cieczy przepływającą przez rurkę w jednostce czasu:

$$Q = \int_0^a v\, 2\pi r\, dr = \frac{\pi a^4}{8\eta l}(p_1 - p_0) \quad . \quad . \quad . (3)$$

albo

$$Q_t = \frac{\eta a^4}{8\pi l}(p_1 - p_0)\, t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3a)$$

dla objętości O_t która przepłynęła w czasie t, ponieważ przepływ jest stały.

Równania (2) i (3) wyrażają prawo Hagen[4]) — Poiseuille'a[5]) i pozwalają w prosty sposób obliczyć spółczynnik lepkości, gdyż wszystkie inne, występujące w równaniu wielkości można łatwo zmierzyć.

Słuszność tych równań uwarunkowana jest następującemi założeniami: że prawo Newtona jest w danym przypadku ważne i że przepływ jest ściśle laminarny t. zn. że nie występują żadne wiry (turbulencje).

Ciecze, które wykazują przepływ zgodnie z równaniem (2) nazywamy „normalnie przepływającemi"; nowsze rozważania o cieczach przepływających „anomalnie" podane będą dalej.

2. Drugie ścisłe rozwiązanie zagadnienia daje nazwany imieniem Couette'a[6]) przepływ laminarny, który posiada specjalnie ważne znaczenie dla zawiesin, ponieważ dla nich nie można przeważnie stosować lepkościomierzy zbudowanych na zasadzie Poiseuille'a.

M. Margulies[7]) wyprowadził podobno już wcześniej teoretyczne podstawy, jednak praktycznie opracował tę dziedzinę poraz pierwszy Couette, nie znając pracy Marguliesa i dał teorję przepływu.

Przepływ laminarny Couette'a otrzymuje się zapomocą dwóch współosiowych walców kołowych, o promieniach r_1 i r_2, między któremi się znajduje lepka ciecz i z których jeden spoczywa, a drugi się obraca.

Gdy $\delta = r_2 - r_1 \leqslant r_1$, to praktycznie biorąc mamy do czynienia z przypadkiem przepływu między jedną ścianą spoczywającą, a drugą poruszającą się z szybkością v.

Wówczas równania przepływu brzmią:

$$v = \frac{V}{\delta} r; \; Q \frac{1}{2} V \delta h; \; M = \frac{2\pi\eta V h r_2^2}{\delta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Q oznacza ilość cieczy, przy wysokości cylindrów h; δ to grubość warstwy cieczy znajdującej się między ścianami, M — moment obrotu, konieczny dla podtrzymania ruchu obrotowego zewnętrznego walca.

W ostatniem równaniu występują wielkości, które wszystkie można wprost zmierzyć i w ten sposób oznaczyć η na drodze doświadczalnej.

3. Trzecia metoda oznaczania lepkości jest mniej dokładna, gdyż zawsze trzeba się liczyć z ruchami wirowemi, których nie można nigdy całkowicie wyeliminować.

Rozważa się następujące zagadnienie: sztywna kula o promieniu a porusza się ze stałą szybkością v w lepkiej cieczy.

Aby udzielić jej szybkości v potrzebna jest siła, która dług Stokesa[8]) wyraża się wzorem:

$$K = 6\pi\eta a v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

W doświadczeniach nad spadkiem ciał stałych w cieczach, szybkość, dość dużej stałej kuli opadającej w lepkiej cieczy wyraża się równaniem:

$$v = \frac{m \cdot g}{6\pi\eta a}; \; \eta = \frac{m \cdot g}{6\pi a v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Ponieważ ta zależność zawiera same znane lub dające się zmierzyć wielkości (m — masa, g — stała grawitacji, v — szybkość, a — promień) daje więc prostą metodę oznaczania spółczynnika lepkości.

Zaznaczyć należy, że równanie (6) jest jednak tylko przybliżonym wzorem i trzeba zawsze dokładnie zbadać granice jego ważności.

Podany wzór (5) jest ważny tylko w przypadku jednej kuli w cieczy nieograniczonej i przy warunku granicznym: przyjęcia całkowitego przylegania cieczy do sztywnej kuli.

Jeśli się jednak uwzględni wpływ ściany, to opór zależy jeszcze od stosunku odległości ściany h do promienia kuli a.

Jest to bardzo ważne w przypadku szeregu kul niezwiązanych ze sobą: przepływ w lepkiej cieczy zostaje zmodyfikowany w pobliżu jednej kuli nietylko przez nią samą ale i przez obecność innych kul.

Wzajemny wpływ tych kul zależy od stosunku promieni tych kul do ich odległości.

---

[3]) H. Staudinger, książka s. 56.

[4]) G. Hagen, Abh. d. Berliner Akad. d. Wiss. Math. Abt. s. 17; Ann. Phys. **46**, 413 (1839).

[5]) J. L. M. Poiseuille, Mém. Savants Etrangers, **9**, 433 (1846).

[6]) M. Couette, Ann. chim. phys. (6) **21**, 433 (1890); J. phys. (2) **9**, 566 (1890).

[7]) M. Margulies, Wiener. Ber. (2) **83**, 558 (1881),

[8]) G. G. Stokes, Trans. Cambridge Phil. Soc. **8**, 287 (1845). Math. Phys. Papers, **1**, 75 (Cambridge 1880).

Dalej jeśli się zamiast całkowitego przylegania weźmie jako warunek graniczny częściowe przesuwanie się, to otrzymuje się według Basseta[9]) równanie:

$$K = 6\pi\eta a V \frac{2\eta + \beta a}{3\eta + \beta a} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

gdzie β oznacza spółczynnik zewnętrznego tarcia.

Nową stałą otrzymujemy z następującego rozważania: powyżej stosowany warunek graniczny całkowitego przylegania cieczy do ciała stałego jest warunkiem granicznym zanikania ruchu względnego; np. ścianka rury wywiera na zwróconą ku niej plaszczyznę lameli granicznej ciśnienie, które w sposób zrozumiały oznacza się jako proporcjonalne do szybkości względnej. Szybkość ta proporcjonalna do odśrodkowego ciągu, jaki zostaje wywarty na płaszczyznę lameli granicznej, zwróconą ku płaszczyźnie cieczy — i który ze swej strony według założenia Newtona jest proporcjonalny do spadku szybkości — utrzymuje równowagę:

$$\beta_v = -\eta \frac{dv}{dr} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8$$

($\beta = \infty$ wyraża, że szybkość względna $= 0$, ciąg odśrodkowy $= 0$) czyli mamy omówiony przypadek graniczny całkowitego przylegania).

Jedno z założeń równania Stokesa głosi, że chodzi o ciała sztywne w cieczy, Hadamard[10]) obliczył wzór na η' w przypadku ciekłej kuli w cieczy:

$$K = 6\pi a V \frac{2\eta + 3\eta'}{3\eta + 3\eta'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Jeśli w rozważaniach Stokesa uwzględnić siły bezwładu to dochodzi się za Oseenem[11]) do wzoru:

$$K = 6\pi a v \left(1 + \frac{3}{8} R + \ldots\ldots\right) \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

(rozwinięcie w szereg według R), gdzie R jest bezwymiarową liczbą Reynoldsa[12]).

W sensie fizycznym liczba Reynoldsa podaje stosunek sił bezwładności do sił tarcia albo stosunek energji kinetycznej do pracy sił tarcia:

$$R = \frac{v \rho D}{\eta}$$

gdzie oznacza: v — średnią szybkość, D — średnicę rurki, ρ — gęstość, η — spółczynnik lepkości.

Jeśli się tak, jak Kármán[13]) ujmuje spółczynnik lepkości według teorji kinetycznej gazów przez długość wolnej drogi λ i szybkość cząsteczkową c, to otrzymuje się: $\eta \sim \rho c_\lambda$ i R wyraża się jako iloczyn dwóch bezwymiarowych liczb:

$$R = \frac{v}{c} \cdot \frac{l}{\lambda}$$

W zwykłej hydrodynamice jest zawsze $v/c \leqslant 1$ i $a/\lambda \geqslant 1$, przy bardzo małych wymiarach ($l/\lambda \sim 1$) i bardzo dużych szybkościach ($v/c \sim 1$) okazuje się, że te zjawiska zależą nietylko od R, ale także od l/λ względnie v/c jako takich.

W pierwszym przypadku grają istotną rolę szczególnie wyobrażenia cząsteczkowe, w drugim ściśliwość i rozważania termodynamiczne.

Z cząstek niekulistych największe zainteresowanie budzi elipsoida, gdyż w przypadku granicznym daje pręciki i blaszki, a więc kształty charakterystyczne dla koloidów.

Tak np. Gans[14]) obliczył szereg przypadków. Teorję oporu na podstawie przybliżonego wzoru Stokesa dla elipsoidy poruszającej się ruchem drgająco-postępowym rozwinął Oberbeck[15]).

Teorja lepkości roztworów.

Einstein[16]) zajmując się lepkością roztworów wyszedł z następujących założeń:

1. Rozpuszczalnik podlega prawu Newtona i zasadniczym prawom hydrodynamiki, jest nieściśliwy.
2. Rozpuszczone cząstki uważa się za sztywne, kuliste ciała stałe, do których ciecz całkowicie przylega.
3. Zawieszone cząstki są duże w stosunku do cząsteczek rozpuszczalnika, natomiast małe w stosunku do wymiarów aparatury (ten warunek wyłącza z jednej strony wpływ ścian, z drugiej pozwala na stosowanie zasadniczych praw hydrodynamiki do ruchu cieczy w bliskości zawieszonych cząstek).
4. Stężenie roztworu jest tak małe, że nie trzeba uwzględniać wzajemnych oddziaływań między zawieszonemi cząstkami jak i między niemi a cząsteczkami rozpuszczalnika.
   Zawieszone cząstki są rozdzielone bezplanowo i możliwie równomiernie.
5. Przepływ w lepkościomierzu jest tak powolny, że:

$$R = \frac{\rho}{\eta} v \,.\, a \leqslant 1$$

Sił bezwładności można nie uwzględniać.

Te założenia pozwalają stosować przybliżony wzór hydrodynamiczny Stokesa.

Początkowo rozważa się zakłócenie przepływu, wywołane przez jedną zawieszoną cząstkę, a założenie 4. pozwala przez zwykłe sumowanie przejść od jednej cząstki do wielu.

Einstein doszedł do wzoru:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + 2{,}5 \frac{v}{V}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

lub inaczej:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + 2{,}5 \frac{N\varphi}{V}\right)$$

η_0 — lepkość rozpuszczalnika; V — całkowita objętość; φ — objętość jednej zawieszonej kuli; N — liczba zawieszonych kul.

Wzór Einsteina wyraża, że zmiana lepkości względnej jest wprost proporcjonalna do stężenia.

Zależność tę sprawdzono doświadczalnie i potwierdzono w dość dużym zakresie stężeń dla roztworów krystaloidów.

Dla roztworów koloidowych (p. niżej) zależność linjowa potwierdza się tylko dla małych zakresów stężeń; starano się

---

9) A. B. Basset, Hydrodynamics, 2. p. 271 Cambridge 1888.

10) J. Hadamard, Compt. rend. **152**, 1735 (1911).

11) C. W. Oseen, Arkiv. Mat. Astron. Fysik. **6**, Nr. 29 (1910); **9**, Nr. 16 (1913), p. Vorl a. d. Gebiet d. Hydro u. Aerodyn. Innsbruck 1922, wyd. przez Th. v. Kármán i J. Levi-Civita, s. 127, Berlin 1924.

12) O. Reynolds, Scient. Pap. Bureau of Standards **2**, 51; Phil. Trans. A. 174, 935 (1883); **177**, 171 (1886).

13) Th. v. Karman, Z. angew. Math. u. Mech. **3**, 395 (1923); Abh. Aerod, Inst. Aachen Nr. 4.

14) R. Gans, Ann. Physik. **86**, 652 (1928); p. H. Lamb: Lehrbuch der Hydrodynamik, wyd. 2 Lipsk - Berlin 1931, str. 683.

15) Oberbeck, Crelles Journal, **8**, 62 (1876).

16) A. Einstein, Ann. Physik **19**, 289 (1906).

więc ująć wyniki pomiarów za pomocą drugiego przybliżenia równania Einsteina.

$$\eta = \eta_0 \left[1 + 2{,}5 \frac{v}{V} + 4{,}4 \left(\frac{v}{V} \right)^2 \right] \quad . \; . \; . \quad (12\,a)$$

Jednak takie obliczanie nie jest bez zarzutu, gdyż nie jest zgodne z założeniem 4.

Lepkość η' w przypadku zawiesiny utworzonej z ciekłych (zamiast stałych) kul w cieczy obliczył Taylor[17]):

$$\eta = \eta_0 \left[1 + 2{,}5 \frac{2\eta + 5\eta'}{5\eta + 5\eta'} \frac{v}{V} \right] \quad . \; . \; . \; . \quad (13)$$

Prace Eisenschitza[18]) i Jeffery'ego[19]) dają rozszerzenie tej teorji na zawiesiny w kształcie pręcików i blaszek.

Jeffery zatrzymuje założenia Einsteina 1, 3, 4 i 5, założenie 2 głosi teraz tylko, że chodzi o sztywne ciała stałe do których ciecz całkowicie przylega.

Różnica w sposobie myślenia i obliczania polega na tem, że elipsoida znajdująca się w przepływie laminarnym zostaje wprawiona przez ciecz w rodzaj ruchu wirowego, tak że w przepływie odbywającym się bez zakłócenia, trzeba jeszcze założyć dodatkowy ruch obrotowy cząstek.

Einsenschitz[20]) nie biorąc pod uwagę sił bezwładności otrzymuje dla cząstek w kształcie pręcików i dla ruchu spowodowanego tylko rozszerzeniem równanie:

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{wł.} = \frac{1}{3} \frac{l^2}{d^2 \ln \frac{2l}{a}} \frac{v}{V} \quad . \; . \; . \quad (14)$$

l — długość cząstki; d — grubość cząstki; $l \gg d$.

Doświadczalnie nie można niestety sprawdzić słuszności tego równania, gdyż nie ma pomiarów lepkości przy ruchu spowodowanym tylko rozszerzaniem.

Stosunki w przypadku przepływu laminarnego są jeszcze mniej przejrzyste.

Jeffery wysuwa hipotezę, że lepkość zależy od początkowej orjentacji cząstek, musiałaby więc po pewnym czasie osiągnąć wartość stałą i to wówczas, gdy cząstki znajdą się w ściśle określonem położeniu końcowem (pionowo) w stosunku do niezakłóconego przepływu.

We wzorze końcowym otrzymuje Jeffery zamiast spółczynnika Einsteina 2,5 spółczynnik 2.

Wzór ten został potwierdzony przynajmniej jakościowo przez Taylor'a[21]).

Eisenschitz[20]) przyjmuje, że początkowo panuje zupełne nieuporządkowanie i że cząstka w przypadku bardzo małych sił bezwładności zatrzymuje swoją przypadkową orjentację.

Wzór Eisenschitza brzmi, gdy $l \gg d$:

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{sp} = \frac{1{,}15}{\pi} \frac{l}{d \ln \frac{2l}{d}} \frac{v}{V} \quad . \; . \quad (15)$$

Jednak z obu tych wzorów, w które wchodzi stosunek osi, można mało wywnioskować o oznaczalności kształtu i wielkości zawieszonych, wydłużonych cząstek na podstawie pomiarów lepkości, gdyż równania (14) nie można w praktyce stosować, a teoretyczne założenia równania (15) stoją jeszcze pod znakiem zapytania (cf. równanie (18) i niżej).

Niedokładne, ale dotąd najbardziej obrazowe rozważanie nad zmianą lepkości w przypadku długich, zawieszonych cząstek daje Kuhn[22]).

Kuhn rozważa w przypadku idealnym wydłużone cząstki nie jako elipsoidy, tylko jaką pewnę liczbę sztywno ze sobą połączonych kul.

Wówczas można z pewnem prawdopodobieństwem przyjąć zmianę lepkości, wywołaną przez zawieszenie takiej cząstki w czystej cieczy za sumę następujących dwóch składowych:

1) zmiany lepkości, wywołane przez poszczególne kule, które można obliczyć według wzoru Einsteina;
2) zmiany lepkości wywołane przez sztywne połączenie kul.

Ponieważ kule są ze sobą sztywno związane, każda z osona nie może poprostu być porwana przez ciecz, a natomiast wykonuje względem niej ruch względny.

Jedną część obliczeń przeprowadza Kuhn ściśle na zasadach hydrodynamiki, ruch obrotowy zaś w sposób elementarny, stosując prawdopodobne uproszczenia.

Wzór końcowy dla tworu zbudowanego z wielu sztywno z sobą połączonych kul brzmi:

$$\eta = \eta \left(1 + 2{,}5 \frac{v}{V} + \frac{\pi}{2} \frac{l}{d} \right) \quad . \; . \; . \quad (16)$$

l — długość; d — grubość.

Punkt ciężkości przybliżonych rozważań Kuhna leży w badaniach zależności pomiędzy podwójnem załamaniem w czasie przepływu (Strömungsdoppelbrechung) i elastycznem (Dehnungsdoppelbrechung) z jednej strony, a lepkością z drugiej strony, badania te pozwalają z danych optycznych wnioskować o kształcie podłużnym cząstek polistyrolu i kauczuku, metodyka pomiarów jest jeszcze za mało dokładna, by móc wysnuwać daleko idące wnioski.

Badania takie można przeprowadzać tylko wówczas, gdy cząstki są tak małe, że nie można nie uwzględniać ruchu Browna.

Boeder[23]), Haller[24]) i Kuhn[22]) dyskutują wpływ ruchu Browna na lepkość.

Jeśli przyjąć hipotezę Jeffery'ego, że hydrodynamiczne siły kierunkowe wywołują rzeczywiście orjentację osi cząstek w stosunku do niezakłóconego przepływu, to tej porządkującej tendencji kierunkowych sił hydrodynamicznych przeciwdziałać będzie tendencja zakłócająca ruchu Browna i będzie starała się ją zniszczyć.

Musimy więc rozróżniać dwa przypadki graniczne, według tego czy przeważa hydrodynamiczny porządek czy też nieuporządkowanie Browna.

Pierwszy przypadek już omówiliśmy, przyczem nieoznaczoność orjentacji cząstek (którą trzeba usunąć za pomocą mniej lub więcej pewnych założeń) nie pozwaka na jednoznaczne wyrażenie zmian lepkości.

W przypadku granicznym ruchu Browna założenia takie odpadają, gdyż od początku niema orjentacji cząstek.

Ruch Browna jest rzecz jasna tem silniejszy im mniej-

17) G. I. Taylor, Proc. Roy. Soc. London **138**, 240 (1932).
18) R. Eisenschitz, Z. physik. Chem. (A) **163**, 133 (1933).
19) G. B. Jeffery, Proc. Roy. Soc. London **102**, 161 (1923).
20) R. Eisenschitz, Z. physik. Chem. (A) **158**, 78 (1931).
21) G. I. Taylor, Proc. Roy. Soc. London. **103**, 58 (1923).

22) W. Kuhn, Z. physik. Chem. (A) **161**, 427 (1932); Kolloid-Z. **62**, 269 (1933).
23) P. Boeder, Z. Physik **75**, 258 (1932).
24) W. Haller, Kolloid-Z. **61**, 26 (1932).

sze są cząstki, muszą jednak być dość duże, by móc stosować prawa hydrodynamiki.

Onsager[25]) obliczył na podstawie rachunku Jeffery'ego lepkość roztworów cząstek w kształcie elipsoid w granicznym przypadku ruchu Browna dla laminarnego, niezakłóconego przepływu i doszedł do wzoru:

$$\eta_{wł} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{4 l^2}{15 d^2} ln \frac{l}{d} \frac{v}{V}; (l \gg d) \quad . \ (17)$$

Eisenschitz[18]) dochodzi do podobnego równania:

$$\eta_{wł} = \frac{l^2}{15 d^2} \frac{1}{ln \frac{2l}{d} - \frac{3}{2}} \frac{v}{V}; (l \gg d) \quad (18)$$

Kuhn najobszerniej zajmował się tem zagadnieniem i dla granicznego przypadku ruchu Browna otrzymał zamiast równania (16) następujące:

$$\eta_{wł} = 2{,}5 \frac{v}{V} + \frac{1}{10} \frac{l^2}{d^2} \frac{v}{V} \quad . \ . \ . \ . \ (19)$$

W dalszym ciągu tego referatu będą podane i przedyskutowane wyniki doświadczalne zastosowania tych wzorów

Aparaty i metody pomiarów.

Najprostszą i najczęściej używaną metodą pomiarów lepkości jest metoda Poiseuille'a.

Badaną ciecz przepędza się przez rurkę włoskowatą, z objętości Q_t, która przepłynęła w jednostkę czasu, z ciśnienia p i wymiarów aparatu (a — promień, l — długość rurki włoskowatej) oblicza się lepkość na podstawie wzorów:

$$Q = \frac{\pi a^4}{8 \eta l} l (p_1 - p_0) \quad . \ . \ . \ . \ (3)$$

albo

$$Q_t = \frac{\pi a^4}{8 \eta l} (p_1 - p_0) t \quad . \ . \ . \ (3a)$$

Wszystkie lepkościomierze włoskowate są tak zbudowane, że wypływa stała objętość, a czas wypływu mierzy się za pomocą sekundomierza (dokładność odczytywania czasu wynosi 0,2 sekundy).

Q_t, a i l są stałe dla danego aparatu, zaś η w danej temperaturze (lepkościomierz umieszcza się w termostacie, wahania temperatury nie powinny przekraczać $0{,}05^0$ C) jest wielkością stałą dla każdej normalnej cieczy.

Ze wzoru (3a) wynika, że iloczyn $(p_1 - p_0)t$ musi być stały, jeśli przepływ w lepkościomierzu podlega prawu Hagen-Poiseuille'a, i ta zależność stanowi kryterjum prawidłowej konstrukcji aparatu.

Z drugiej strony, gdy aparat jest skalibrowany i bezbłędny można z odchyleń zależności:

$$(p_1 - p_0) t = \text{const.}$$

wnioskować o anormalnem zachowaniu się cieczy.

Jak podkreślałam wyprowadzenie wzoru Poiseuille'a jest słuszne tylko dla ściśle laminarnego przepływu, występowanie ruchów wirowych wywołuję pozorne podwyższenie wartości η.

Już Poiseuille znalazł odchylenia w proporcjonalności między ciśnieniem a objętością, która wypływa, w przypadku gdy ciśnienie wzrasta ponad pewną wartość lub gdy długość rurki włoskowatej spada poniżej pewnej wartości.

Jednak dopiero teoretyczne i doświadczalne prace Reynoldsa[12]) doprowadziły do wniosku, że szybkość krytyczna, która charakteryzuje rodzaj przepływu, nie jest proporcjonalna do spółczynnika lepkości, tylko do ilorazu ze spółczynnika lepkości i gęstości:

Znaczenie tej stałej ocenił już Maxwell[26]) i nazwał ją kinematyczną lepkością.

Jak wyżej wspomniałam liczba Reynoldsa charakteryzuje warunki przepływu w dowolnej rurce i cieczy.

Doświadczenia wykazały, że przepływ laminarny przechodzi w wirowy, gdy liczba Reynoldsa dla rurki włoskowatej osiągnie wartość pomiędzy 1400 i 2000, średnia szybkość wynosi więc:

$$V_v = \frac{2000 \eta}{D \rho}$$

Wartość powyższa to kryterjum dla rurek włoskowatych; zjawiska turbulencji zależą jednak jeszcze od przeszkód, które występują w cieczy jeszcze nim wejdzie do kapilary, dlatego kształt wejścia do rurki włoskowatej jest ważny; przy budowie lepkościomierza włoskowatego trzeba na to zwrócić baczną uwagę.

Ruchu wirowego unika się stosując szybkość średnią poniżej wartości $R = 1400$.

Dalej należy uwzględnić energję kinetyczną. Mianowicie gdy l oznacza całkowitą długość rurki włoskowatej między dwoma dużemi zbiornikami, a przyjmuje się że $(p_1 - p_0)$ równa się całkowitej różnicy ciśnień między temi dwoma zbiornikami, to tylko pewna część tej różnicy ciśnień zostaje zużyta na pokonanie oporu tarcia, natomiast reszta służy do udzielenia cieczy szybkości czyli energji kinetycznej, gdyż w wyprowadzeniu Poiseuille'a l oznacza tylko tę długość rurki włoskowatej, w której ciecz posiada stałą szybkość.

Tę różnicę obliczył Couette[6]) i jego poprawione równanie brzmi:

$$\eta = \frac{\pi a^4}{8 l Q} (p_1 - p_0) - \frac{m Q \rho}{8 \pi l} \quad . \ . \ . \ (20)$$

B—oznacza ciężar właściwy cieczy, m—spółczynnik liczbowy.

Hagenbach[27]) znalazł dla m wartość 0,79, Couette[6]) m — 1,09, który to wynik potwierdzili Finkener[28]) i Wilberforce[29]), Boussinesq[30]) oznaczył $m = 1{,}12$, wartość tę stosowało w swoich obliczeniach wielu innych badaczy.

Dla ostrościętych kapilar znaleźli Schiller[31]) wartość $m = 1{,}08$; a Riemann[32]): $m = 1{,}124 \pm 0{,}006$.

Couette zaproponował jeszcze drugą poprawkę na odchylenia występujące dla czysto laminarnego przepływu na końcach rurki.

Ma ona postać ,,fikcyjnego przedłużenia końców rurki" i wyraża się wzorem:

$$\eta = \frac{\pi a^4 (p_1 - p_0) m Q \rho}{8 Q (l + \lambda) 8 \pi (l + \lambda)} \quad . \ . \ . \ . \ (21)$$

Ponieważ wartości λ nie można teoretycznie wyprowadzić, oznacza się ją doświadczalnie; wielkość jej jest tego samego rzędu co mała wielokrotność średnicy rurki.

25) L. Onsager, Phys. Rev. (A) **40**, 1028 (1932).

26) J. C. Maxwell, Theory of Heat, p. 279 (1872).

27) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **109**, 385 (1860).

28) R. H. Finkener und R. Gartenmeister, Z. physik. Chem. **6**, 524 (1890).

29) L. R. Wilberforce, Phil. Mag. (5) **31**, 407 (1891)

30) V. S. Boussinesq, Compt. rend. **110**, 1160, 1238 1890); **113**, 9, 49 (1891).

31) Schiller, Forsch. Arb. Gebiete Ingenieurw. 248 (1913).

32) W. Riemann, J. Am. Chem. Soc. **50**, 46, (1928

W literaturze spotykamy sporne zdania[33]) co do konieczności i warunków stosowania poprawki Hagenbach-Couette'a i trzeba ją przedyskutować dla każdego poszczególnego lepkościomierza.

Przy wyprowadzeniu prawa Poiseuille'a przyjęto ciśnienie za stałe, jednak trzeba dla każdego poszczególnego przyrządu sprawdzić, jak dalece twierdzenie to jest słuszne.

Ciśnienie wytwarza się w przyrządzie albo wprost tylko przez słup cieczy albo przez ściśnione powietrze.

W ostatnim przypadku łatwo jest utrzymać stałe ciśnienie, stosując zbiornik (chroniony przed zmianami temperatury) bardzo duży w stosunku do objętości cieczy używanej do pomiarów.

Wogóle jednak trzeba zawsze dodać względnie odjąć od ciśnienia powietrza pewien mały słup cieczy, który się w czasie wypływu zmienia.

Do oznaczeń stosuje się zwykle metodę ,,rzeczywiście działającego'' ciśnienia Poiseuille'a lub Kocha[34]).

Jeśli różnicę ciśnień powoduje tylko słup cieczy, którego wysokość zmienia się w czasie wypływu, to można przyjąć, że w krótkim czasie dt wypływa objętość dQ o wartości:

$$dQ = \frac{\pi a^4 h g \rho}{8 \eta l} dt \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (22)$$

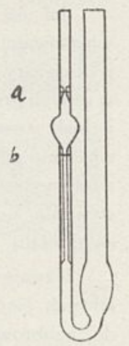
gdzie h oznacza wysokość w danej chwili (zmienną) słupa cieczy, ρ jej gęstość i g stałą grawitacji.

Scałkowanie tego równania daje nam w przypadku, gdy h jest funkcją Q (warunki geometryczne budowy lepkościomierza) szukaną wysokość.

Gdy mamy mierzyć tylko lepkości względne (co w praktyce najczęściej zachodzi) t. zn. stosunek spółczynników lepkości dwóch cieczy, to można opuścić wartość na zmienne ciśnienie.

Najbardziej używanym jest lepkościomierz Ostwalda (rycina 1).

Stałą objętość cieczy wlewa się za pomocą pipety do prawej części przyrządu i wciąga ponad kreskę a, poczem pozwala się cieczy swobodnie spłynąć i mierzy się sekundomierzem czas wypływu do osiągnięcia kreski b. Można przyjąć, że wypływ zostaje spowodowany przez ciśnienie średniego słupa h i, że ta wysokość h jest stała jak również i stosowana objętość.



Rycina 1.

Średnie ciśnienie równa się więc: $h . g . \rho$, ujmując stałe jedną wartość otrzymujemy wyrażenie: $\eta = C \rho t$

Jeśli się raz oznaczyło czas wypływu t dla pewnej cieczy przy znanem ρ i η, to można znaleść spółczynnik lepkości dowolnej cieczy o ciężarze właściwym ρ', jeśli się dla tej cieczy w analogiczny sposób zmierzy czas t' wypływu:

$$\eta' = \eta \frac{\rho' t'}{\rho \tau} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (23)$$

33) E. Grüneisen, Wiss. Abh. Phys. Techn. Reichsanstalt **4**, 151 (1905).
Graetz, w art. ,,Theorie der Reibung in Flüssigkeiten'' w Winkelmanna: Handbuch der Physik.
E. C. Bingham und G. White, Z. physik. Chem. **80**, 670 (1912).
W. N. Bond, Proc. Phys. Soc. London **33**, 225 (1921); **34**, 139 (1922).
N. E. Dorsey, Phys. Rev. (2) **28**, 833 (1926).
Dyskusja p. S. Erk, Forsch. Arb. Gebiete Ingenieurw. Nr. 228, **9** (1927).

34) K. R. Koch, Wied. Ann. **14**, 1 (1881).

η' — nazywamy lepkością względną.

Przeciwko temu rodzajowi lepkościomierza wysuwa się następujące zarzuty:

Równanie (3) opiera się na założeniu stałości średniej wartości słupa cieczy, którą zapewnia się przez napełnianie stałe tą samą objętością cieczy.

Rzecz jasna, założenie to jest tylko wtedy słuszne, jeśli się stosuje wszelkie środki ostrożności (skalibrowane pipety, wykluczenie zmian temperatury) dla utrzymania stałej objętości, a nawet wtedy należy się jeszcze wystrzegać błędów spowodowanych napięciem powierzchniowem.

Wreszcie w każdym przypadku należy zbadać najprzód, czy należy stosować poprawkę Hagenbach-Couette'a.

Dla rozstrzygnięcia tego pytania ma się dwie drogi do wyboru: można 1-o, oznaczyć lepkości względne szeregu odpowiednich cieczy i z tych danych obliczone lepkości porównać z odpowiedzialnemi danemi w literaturze (przyczem należy znać dokładnie wymiary aparatu; niestety szeroko rozpowszechnionym błędem jest używanie lepkościomierzy, których wymiary i możność stosowania nie są znane).

W jednej z prac wykonanych w I. Instytucie Chemicznym Uniwersytetu Wiedeńskiego sprawdzałam lepkościomierze Ostwalda według tej pierwszej metody.

Absolutne lepkości obliczałam ze wzoru:

$$\eta = \frac{\pi r^4 p t \rho}{8 l V}$$

gdzie oznacza: V — objętość zbiornika w g rtęci; r — promień rurki włoskowatej w mm; l — długość rurki włoskowatej w mm; ρ — ciężar właściwy badanej cieczy; t — czas wypływu w sek; p — ciśnienie rzeczywiste, wypośrodkowane według wzoru:

$$p = a - \frac{a}{a - b} (a - 1)$$

gdzie a jest stałą dla danego przyrządu, mianowicie wysokością wypływającego słupa cieczy w czasie $t = 0$; b — drugą stałą aparatu — w położeniu końcowem, ponieważ w moich oznaczeniach p mierzyłam w cm wody, trzeba więc prawą stronę równania pomnożyć przez stałą grawitacji g, aby otrzymać wartość na lepkość w jednostkach $c. g. s.$

Pomiary przeprowadzałam w termostacie Ostwalda w temperaturze $25^0 \pm 0{,}01^0$ C używając najczystszej wody, której przewodnictwo właściwe wynosiło 3,0 . 10—7 i otrzymałam następujące wartości średnie:

V	r	l	t	p	Lepkości absolutne według			
					znalezione:	Poiseuilla'a:	Sprung; Holte:	Thorpe i Rodger:
36,66	0,26	54	66,0	10,0	0,00897	0,00897	0,00896	0,00891
37,79	9,26	119	99,8	15,7	0,00837	—	—	—
37,18	9,26	68	62,0	14,2	0,00842	—	—	—
37,16	0,26	68	65,1	14,5	0,00897	—	—	—

Dla sprawdzenia czy należy wprowadzać poprawkę Hagenbach-Couettea można 2-o, stosować ogólną metodę sprawdzania stałości iloczynu: $(p_1 - p_0)$ t przy różnych ciśnieniach.

Zwykle stosuje się ciśnienie powietrza atmosferycznego, trzeba więc do ciśnienia odczytanego na manometrze dodać

średnie ciśnienie cieczy t. zn. iloczyn ze średniej wysokości słupa cieczy i ciężaru właściwego.

Konieczna jest więc znajomość średniej wysokości słupa cieczy, która się nieco różni od średniej artymetycznej różnicy poziomów na początku i końcu wypływu.

Grüneisen[35]) znalazł doświadczalnie, że średnie ciśnienie równa się ciśnieniu, gdy *t* = połowie czasu wypływu.

Wynik ten potwierdzili Applebey[36]), Washburn i Wiliams[37]) dla lepkościomierzy Ostwalda, skonstruowanych celem sprawdzenia stałości iloczynu z ciśnienia i czasu.

Jones i Veazey[38]), Applebey[36]), Washburn i Wiliams[37]) ulepszyli lepkościomireze Ostwalda dla oznaczeń lepkości względnej, jednak Ostwaldowskie wskutek swej prostoty nadają się najlepiej, trzeba tylko przestrzegać prawidłowej konstrukcji.

Grüneisen[35]) i Bungenberg de Jong[39]) podają doświadczalną krytykę pomiarów za pomocą lepkościomierzy włoskowatych.

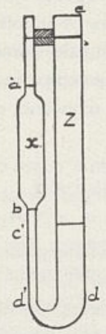
Zapomocą odpowiedniej przeróbki można użyć lepkościomierzy Ostwalda, izolowanych od zetknięcia z powietrzem do pomiarów ciał lotnych[40]).

Tak samo można w zmodyfikowanych lepkościomierzach Ostwalda mierzyć lepkość nieprzezroczystych cieczy[41]).

Mnóstwo[42]) jest dalszych zastosowań i modyfikacyj tego typu lepkościomierzy; są dalej lepkościomierze z filtrem Waldena, Ulicha i Birra[43]); wreszcie lepkościomierza z dnem porowatem zamiast kapilary używali Duclaux i Errera[44]).

Dla roztworów koloidowych nadaje się najlepiej lepkościomierz Ostwald-Auerbacha[45]), względnie zbudowany na zupełnie innej zasadzie Herschela[46]).

Wszystkie dotąd wymienione modyfikacje, poza Ostwalda-Auerbacha pozwalają na wykonywanie pomiarów bez zmian ciśnienia (isomane Messungen), gdy chce się zmieniać ciśnienia trzeba używać prócz wymienionego typu albo zwykłego lepkościomierza Ostwalda lub wreszcie aparatury według Hessa[47]).



Rycina 2.

Dla pomiarów lepkości octanów celulozy (acetyloceluloz) wypracowała British Standard Association[48]) znormalizowany lepkościomierz Ostwalda (rycina 2).

Objętość zbiornika *X* między kreskami *a* i *b* wynosi 18 — 22 cm^3, długość rurki *Y* między *b* i *d'* — 75 *cm*, a jej wewnętrzna średnica mniejwięcej 5 *mm*, tak, aby czas wypływu czystej gliceryny (ciężar właściwy 1,2526 przy $25^0/4^0$) od *a* do *b* wahał się pomiędzy 145 i 175 *sek* przy 25^0 C.

Rurka *Z* ma długość 20 *cm* i posiada taką średnicę, że objętość między *c* i *d* równa się objętości między *a* i *c'*.

Kalibrowanie aparatu wykonuje się wyłącznie zapomocą czystej gliceryny o cięż. wł. 1,2526 w $25^0/4^0$ C.

Pomiary lepkości przeprowadza się w stałej temperaturze: $25^0 \pm 0{,}1^0$ C.

Dla pochodnych celulozy używa się jeszcze lepkościomierza Ostwalda zmodyfikowanego przez Braunsa[49]). Aparat ten pozwala na przeprowadzanie pomiarów w atmosferze azotu, co jest ważne dla pomiarów lepkości w odczynniku Schweitzera i t. p.

Jak już wspominałam trzeba wszystkie lepkościomierze włoskowate kalibrować; często wystarcza kalibrowanie wodą, jeśli ciężary właściwe badanych cieczy są tego samego rzędu, w innych przypadkach używa się mieszaniny gliceryny z wodą, jednak stosowanie tych roztworów jest uciążliwe, gdyż jak wiadomo gliceryna jest bardzo higroskopijna i znikome ilości wody wybitnie zmieniają jej lepkość; trzeba więc w przygotowywaniu i przechowywaniu mieszanin zachować jak najdalej idącą ostrożność i staranność.

Używane zwykle do kalibrowania lepkościomierzy kulkowych olej rycynowy lub oleje maszynowe, nie nadają się do kalibrowania lepkościomierzy włoskowatych, gdyż ich czasy wypływu są niezmiernie długie. (Feild[50]) podaje dane dla znormalizowanego oleju rycynusowego).

Wszystkie lepkościomierze tego typu mają tę wadę, że trzeba znać ciężar właściwy badanych cieczy czy roztworów; uciążliwe nieraz oznaczanie ciężaru właściwego odpada przy użyciu lepkościomierza Ubbelohdego[51]) lub Binghama i Jacksona[52]).

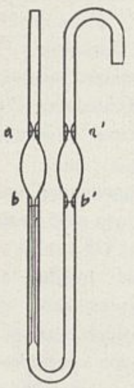
---

35) E. Grüneisen, Wiss. Abh. Phys. Techn. Reichsanstalt, **4**, 151 (1905).
36) M. P. Applebey, J. Chem. Soc. **97**, 2000 (1910).
37) E. W. Washburn i G. V. Wiliams, J. Am. Chem. Soc. **35**, 737 (1913).
38) H. C. Jones i W. R. Veazey, Z. physik. Chem. **61**, 641 (1905).
39) Bungenberg de Jong, Rec. trav. chim. **42**, 1 (1923).
40) P. B. Davis i H. C. Jones, Z. physik. Chem. **81**, 68 (1913).
J. Friedländer, tamże **38**, 399 (1901);
A. Heydweiller, Wied. Ann. **55**, 56 (1895);
Ostwald-Luther, Hand. u. Hilfsb. zur Ausf. Physikochemischer Messungen, wyd. III, str. 233 Lipsk. 1910.
41) Brit. Eng. Stand. Assoc. Nr. 188 (1923).
42) R. Lorenz i H. T. Kalmus, Z. physik. Chem. **57**, 244 (1907);
K. Beck, tamże **58**, 425 (1908);
A. Findlay, tamże **68**, 203 (1909);
O. Faust, tamże **79**, 57 (1912);
O. Scarpa, Gazz. chim. ital. **40**, (2) 261 (1910); Atti ist. incor. Napoli (6) **7** (1909);
I. H. Hyde, Proc. Roy. Soc. London (A) **97**, 240 (1920);
A. Griffithsi i P. C. Vincent, Proc. Phys. Soc. London **38**, 291 (1926);
S. Mitsukuri i T. Tonomura, Proc. Imp. Acad. Tokyo **3**, 155 (1927);
T. Titani, Bull. Chem. Soc. Japan **2**, 95, 161, 196, 225 (1927);
P. W. Bridgeman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **62**, 187 (1927);
W. Herold i K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (A)**154**, 183 (1931).
Lepkościomierze z kwarcu: F. Sauerwald, Z. anorg. allg. Chem. **135**, 225 (1924); **157**, 117 (1926); **161**, 51 (1927).
Lepkościomierze ze srebra: K. Arndt i G. Ploetz, Z. physik. Chem. **121**, 439 (1926).
43) P. Walden, H. Ulich i E. J. Birr, Z. phys. Chem. **131**, 22 (1927).
44) J. Duclaux i J. Errera, J. phys. radium. (6) **6**, 202 (1925).

---

45) Wo. Ostwald i R. Auerbach, Kolloid-Z. **36**, 225 (1925), **38**, 261 (1926), **41**, 56 (1927).
46) W. H. Herschel, J. Rheol. **1**, 68 (1929).
47) W. R. Hess, Kolloid-Z. **27**, 154 (1920).
48) Brit. Eng. Stand. Assoc. B. S. Specification 2 D 50 (1929), lepkościomierz tamże Nr. 4, także Nr. 188 (1923).
49) Brauns, Kunstseide. **12**, 319 (1930).
50) A. L. Feild, U. S. Bureau of Mines, Tech. Paper Nr. 157 (1916).
51) L. Ubbelohde, Handb. Chemie und Technologie d. Oele I. 340 (1908).
52) E. C. Bingham i R. F. Jackson, Scient. Pap. Bur. Stand. Nr. 298 (1917).

W obu aparatach używa się ciśnienia powietrza; w aparacie Ubbelohdego obie kule są o ile możności dokładnie tej samej wielkości i umieszczone ściśle na tej samej wysokości (rycina 3).



Rycina 3.

Lepkościomierz napełnia się przez naciąganie cieczy, tak że ciecz wypełnia objętość pomiędzy kreskami *a* i *b'*, następnie ciśnieniem powietrza przepycha się ją na prawą stronę przyrządu i mierzy się czas potrzebny do przejścia od kreski *b* do kreski *a*.

Jeśli czas przepływu $= t$, a $P =$ ciśnienie dla cieczy normalnej, której spółczynnik lepkości $= \eta$, to spółczynnik drugiej cieczy oblicza się po zmierzeniu t' i P' według wzoru:

$$\eta' = \eta \frac{p' t}{p t} \quad \ldots\ldots \quad (24)$$

Wadą tego typu lepkościomierzy jest ich trudna konstrukcja (dokładnie równe i na jednakowej wysokości umieszczone kule) jak i błędy powstające przy odczytywaniu ciśnienia.

Lepkościomierze przeznaczone do bezpośredniego oznaczania spółczynnika lepkości w jednostkach absolutnych z wymiarów aparatu i czasu wypływu wzbudzają dzisiaj raczej już zainteresowanie historyczne, gdyż zwykle zadowalamy się pomiarami lepkości względnej.

Pierwszy aparat do pomiarów bezpośrednich lepkości zbudował Poiseuille, na tej samej zasadzie ale odmiennej konstrukcji pochodzi od Thorpego i Rodgera[53]), uwzględniali oni poprawkę Hagenbacha biorąc dla *m* wartość 1,12 przy wszystkich wynikach, odrzucali natomiast poprawkę Couette'a (na *l*).

Historycznie ciekawe jest wspomnieć, że i Couette zbudował lepkościomierz włoskowaty, odrzucał jednak poprawkę Hagenbacha.

Jak wyżej wspomniano istnieje drugi rodzaj aparatury, dla której wyprowadzono ścisłą teorję matematyczną, przyrząd składa się z dwóch pionowych, koncentrycznych walców kołowych, między którymi znajduje się badana ciecz.

Wyprowadzone wzory:

$$M = \frac{2\pi\eta V h r_2^2}{\delta} \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

można stosować tylko dla nieskończenie długich cylindrów i zagadnienie powstające przy budowie tego typu lepkościomierzy polega na tem, aby usunąć wpływ płaszczyzn końcowych, któremi są zamknięte cylindry.

Można to osiągnąć albo przez odpowiednie zabezpieczenia, które bronią przed oddziaływaniem dna zewnętrznego cylindra jak w aparatach Couettea[6]) i Hatscheka[54]) albo przez eliminację na drodze matematycznej jak to czynią Gurney[55]) i Searle[56]).

53) T. E. Thorpe i W. J. Rodger, Phil. Trans. (A) **185**, 397 (1894).
Ulepszyli ten typ: E. C. Bingham i G. F. White-Z. physik. Chem. **50**, 670 (1912);
E. C. Bingham i R. F. Jackson, Scient. Pap. Bur. Stand. Nr. 298 (1907).

54) E. Hatschek i współpracownicy: Proc. Phys. Soc. London. **28**, 98 (1908); Kolloid Z. **7**,/301 (1910); **8**, 34 (1911); **11**, 280 (1912); **12**, 238 (1913); **13**, 88 (1913); **38**, 33 (1926); **40**, 53 (1926).

55) L. E. Gurney, Phys. Rev. **26**, 98 (1098).

56) G. F. C. Searle, Proc. Cambridge Phil. Soc. **16**, 67 (1912).

Aparat Couette'a był często używany i można znaleść w literaturze liczne o nim dane; mierzy się siłę ścinającą jaką pobiera spoczywający cylinder[57]).

W aparacie Searle'a mierzy się natomiast energję oddawaną przez cylinder będący w ruchu.

Rzadziej używa się aparatu, w którym badana ciecz znajduje się między dwiema koncentrycznemi powierzchniami kul. Teoretycznie opracował to zagadnienie Kirchhof[57]), doświadczalnie Ellie[58]), a potem Zemplén[59]).

Do badań roztworów bardzo lepkich, specjalnie wiskozy, zbudowali Kämpf i Schrenk[60]) lepkościomierz rotacyjny, w którym ciało obracające się w badanym roztworze zostaje wprowadzone w ruch przez spadek ciężarka. Tarcie łożysk sprowadza się do minimum przez to, że oś ciała obrotowego jest zakończona ostrzem stalowem, które zapomocą ciśnienia powietrza wciska się w kamienne łożysko.

Lepkość oblicza się z czasu w jakim ciężarek odbędzie oznaczoną drogę.

Aparat ten jest wygodny do celów technicznych, trzeba go tylko doświadczalnie skalibrować, dokładność pomiaru wynosi $\pm$ 1%.

Dotychczas omówione zostały lepkościomierze zachowujące stały kierunek obrotu, istnieje jednak typ dla którego kierunek obrotu się zmienia.

Tu należy wyliczyć ,,drgające tarcze''[61]), drgające kule[62]) i drgające puste kule i puste walce. Dla tych ostatnich podał

57) P. Leroux. Ann. Phys. (10) **4**, 160 (1925);
A. Mallock, Phil. Trans. (A) **187**, 41 (1896).
R. A. Millikan, Proc. Nat. Acad. Sci. **9**, 67 (1923).
L. J. Stacy, Phys. Rev. **21**, 239 (1923).
K. S. v. Dyke, tamże **21**, 250 (1923).
M. N. States, tamże **21**, 262 (1923).
E. Blankenstein, tamże, **22**, 582 (1923).
Dla roztworów koloidowych stosowali lepkościomierz obrotowy Hatschek i Freundlich i współpracownicy: Z physik. Chem. **108**, 153 (1923); Kolloid-Z. **36**, 241 (1926); **41**, 102 (1927).
Według Searle'a pracowali: E. Washburn, G. R. Shelton i E. E. Libman Eng. Exp. Stat, **21**, Bull. Nr. 140 (1924);
English Journ. Soc. Glass. Technol. **7**, 25, 73 (1923); **8**, 205 (1924); **9**, 83 (1925).
A. Feild, Bur. of Mines; Technol. Pap. Nr. 157 (1916).

57) G. Kirchhof, Verlesungen über Mechanik, Leipzig 1876.

58) M. B. Ellie, J. d. Phys. (2) **1**, 224 (1882).

59) G. Zemplén, Ann. Phys. **29**, 869 (1909); **38**, 71 (1912).

60) A. Kämpf i O. Schrenk, Kunstseide Nr. 10 (1929); Kolloid Z. **51**, 165 (1930).

61) C. H. Coulomb, Mém. de l'Inst. Nat. **3**, 246 (1800);
Grotrian, Pogg. Ann. **157**, 130 (1876);
O. E. Meyer, Pogg. Ann. **125**, 177, 401, 564 (1863); **143**, 14 (1871);
Vogel, Ann. Phys. (4) **43**, 1235 (1914);
P. Günther, Z. physik. Chem. **110**, 626 (1924).
C. E. Fawsilt, Proc. Roy. Soc. London A. **80**, 290 (1908).

62) H. Garett, Diss. Heidelberga (1903), J. Chem. Soc. **69**, 1399 (1908);
G. Zemplén, Ann. Phys. **19**, 783 (1906); **29**, 899 (1909);
J. Klemenčič, Wiener Ber. 2a **84**, 146 (1881);
W. König, Wied. Ann. **32**, 193 (1887);
J. L. Hogg, Proc. Nat. Acad. Sci. **40**, 609 (1905);
J. E. Verschaffelt, Comm. Leiden Nr. 148 b, c, d, (1915); 151 d, e, f (1917) 153 b (1917) Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **23**, 770, 790, 968 (1915) **25**, 1188, 1199, 1205 (1917); **26**, 961 (1917).

teorję Meyer[63]), doświadczalne prace wykonał Mützel[64]), również Reynolds[65]) interesował się tem zagadnieniem.

Wspomniana już wyżej trzecia metoda oznaczania lepkości opiera się na rachunku Stokesa[8]).

Wzór Stokesa:

$$\eta = \frac{Mg}{6\pi a v} \quad \ldots\ldots\ldots (7)$$

który pozornie bardzo łatwo pozwala dokonać pomiaru lepkości, w praktyce nie daje się tak łatwo stosować; gdyż trzeba ściśle przestrzegać następujących warunków:

1. Szybkość spadku powinna być tak mała, żeby można było zaniedbać jej wyższe potęgi.

Rayleigh[66]) wyprowadził kryterjum:

$$R = \frac{a\rho V}{\eta} < 1 \quad \ldots\ldots (25)$$

W danej temperaturze można obrać dowolnie albo a albo V, w praktyce wybiera się zawsze V tak, aby można było w warunkach doświadczenia szybkość dokładnie zmierzyć, a zaś dobiera się odpowiednio.

Arnold[67]) określił wartość krytycznego promienia na podstawie doświadczeń nad kulami różnej wielkości z różnych materjałów w cieczach o bardzo różnych lepkościach, jako:

$$\frac{a_c \rho V}{\eta} = 1 \quad a_c = \frac{\eta}{RV} \quad \ldots\ldots (26)$$

i przy $a < 0{,}6 < a_c$ nie znalazł znacznych odchyleń od wzoru Stokesa.

2. Drugi warunek, aby nie występowało przesuwanie się między cieczą a powierzchnią kuli (przesuwanie jako przeciwstawienie całkowitemu przyleganiu), jest w praktyce zwykle spełniony.

3. Trzeci warunek: ciecz zajmuje przestrzeń nieskończoną, nie może być doświadczalnie spełniony.

Ladenburg[68]) rozwinął dla cylindra kołowego, jako dla jedynego mającego w praktyce zastosowanie kształtu naczynia, ścisłą teorję matematyczną i wprowadził poprawki do wzoru:

$$\eta = \frac{2a^2(\rho - \rho')g}{9v(1 + 2{,}4a R)} \quad \ldots\ldots (27)$$

R — promień nieskończenie długiego cylindra.

Wyniki doświadczalne Ladenburga i Arnolda potwierdziły wzór (27).

Wzór Stokesa został obliczony dla kul niepodlegających deformacji, spotyka się jednak inne zawiesiny np. kropel cieczy w cieczy; dla takiego przypadku wyprowadził Bond[69]) wzór:

$$V = \frac{1}{R}\,\frac{2(\rho' - \rho)ga^2}{g\eta};\; K = \frac{2/3 + \eta'/\eta}{1\ \eta'/\eta} \quad \ldots (28)$$

który został doświadczalnie sprawdzony i potwierdzony.

Zastosowanie praktyczne wzoru Stokesa ogranicza się dotąd do bardzo lepkich cieczy, szybkość w myśl założeń i dla dokładnego oznaczania nie może przekraczać 1 *cm* na sekundę, najmniejsza z dotąd używanych kula miała średnicę 0,15 *cm*.

Gibson i Jacobs[70]) zbudowali prosty aparat dla pomiarów lepkości nitrocelulozy.

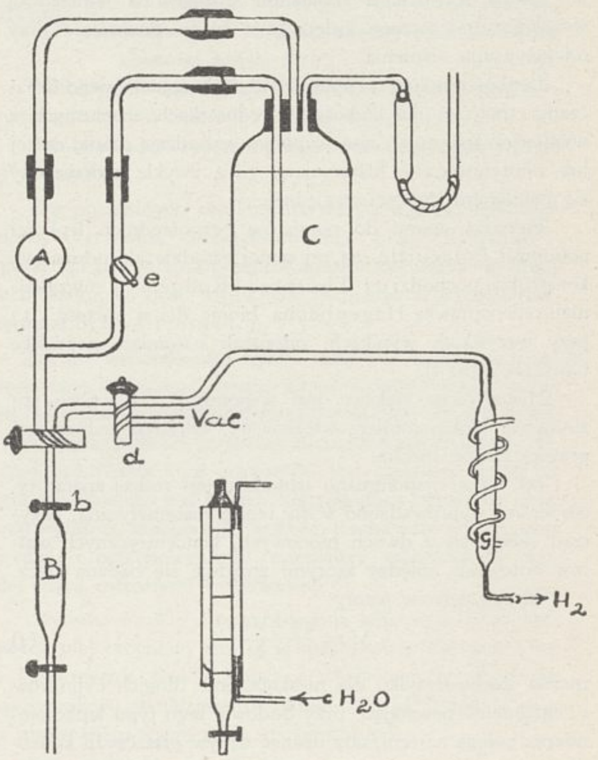
Dla acetylocelulozy można polecić metodę Yarsley'a[71]).

Znormalizowaną metodę do oznaczania lepkości celulozy w roztworach aminomiedziowych opracował Comitee, Division of of Cellulose Chemistry American Chemical Society[72]).

Do pomiarów używa się dokładnie zdefinjowanych roztworów; aparat napełnia się w atmosferze wodoru albo azotu i wykonuje pomiary w stałej temperaturze $25^0 \pm 0{,}1^0$.

Pomiary można wykonywać dla lepkości między 30 a 300 000 centipoize, najdokładniejsze wyniki otrzymuje się jednak dla niezbyt wysokich lub niezbyt niskich lepkości, wtedy gdy wartości leżą pomiędzy 100 i 10 000 centipoize.

Schemat aparatury podają ryciny 4 a, b, c. Rycina 4a daje obraz naczynia do rozpuszczania celulozy, rycina 4c schemat całej aparatury.



Rycina 4a.

Jako lepkościomierz (rycina 4b) służy rurka o długości 30 *cm*, jej wewnętrzna średnica wynosi 1,4 ± 0,05 *cm*.

Ciała opadające stanowią kulki szklane o średnicy 3,175 ± 0,05 *mm*.

Znormalizowaną metodę kalibrowania kulek szklannych opracowali niedawno Grant i Billing[73]).

---

63) O. E. Meyer, Wied. Ann. **43**, 1 (1891).

64) K. Mützel, Wied. Ann. **43**, 15 (1891).

65) F. G. Reynolds, Phys. Rev. **18**, 419 (1904); **19**, 37 (1904) posługiwał się niemi przy badaniu wpływu promieni Roentgena na lepkość powietrza.

66) Rayleigh, Phil Mag. (5) **36**, 354 (1893).

67) H. D. Arnold, Phil. Mag. (6), **22**, 755 (1911).

68) R. Ladenburg, Ann. Phys. **22**, 287 (1907); **23**, 447 (1900).

69) W. N. Bond, Phil. Mag. (7) **4**, 889 (1927).

70) W. H. Gibson i L. M. Jacobs, Trans. Chem. Soc. **117**, 973 (1920).

71) V. E. Yarsley, „Ueber Herstellung u. physikalische Eigenschaften von Celluloseacetaten". J. Springer Berlin 1927, patrz też Goodard, Ber. **61**, 586 (1928).

72) Ind. Eng. Chem. **15**, 49 (1929).

73) L. S. Grant i W. M. Billing, Ind. Eng. Chem. **5**, 270 (1933).

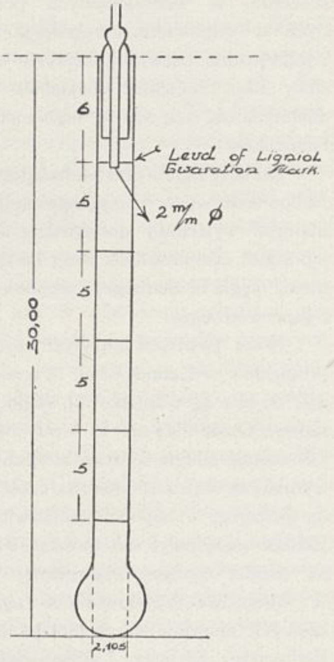
Lepkościomierz kalibruje się zapomocą znormalizowanego oleju.

Bardzo używanym przyrządem jest lepkościomierz Cochiusa[74]), dla roztworów koloidowych Stangego[75]).

Również Lawaczek[76]) zbudował lepkościomierz, w którym zamiast kulki opada specjalnego rodzaju cylinder i opracował dla niego matematyczne założenia jego użyteczności.

Inne lepkościomierzetego typu zbudowali Bridgeman[77] Valenta[78]), Kiesskalt[79]).

Ostatni polecają lepkościomierz uniwersalny Höpplera[80]). Pomiar w tym aparacie polega na ekscentrycznym spadku kuli w cylindrach wypełnionych cieczą lub gazem. Całkowitą ekscentryczność spadku kuli zabezpiecza ustawienie rurki pod kątem 80°; dokładność pomiarów jest bardzo duża.



Rycina 4b.

Rzecz jasna ekscentryczność spadku kuli musi być jednoznacznie. określona, znalezione czasy spadku mnoży się przez spółczynniki znalezione dla każdej poszczególnej kuli, uwzględniając ciężar właściwy cieczy i otrzymuje lepkość cieczy badanej w jednostkach absolutnych; równanie brzmi:

$$\eta = t\ (\rho_K - \rho_F)\ K$$

ρ_K — ciężar właściwy kuli; ρ_F — ciężar właściwy badanej cieczy; K — stała.

Ten typ lepkościomierza choćby dawał dokładne wyniki dla cieczy, nie nadaje się dla roztworów koloidowych, a tembardziej dla ciał wysoko-cząsteczkowych, gdzie bezbłędne oznaczenie ciężaru właściwego jest prawie niemożliwe.

Poza lepkościomierzami w których mierzy się czas spadku ciał, znamy inne, które temu samemu prawu podlegają: podnoszenie się ciała lekkiego w cieczy o ciężarze właściwym większym podlega zasadniczo temu samemu prawu Stokesa.

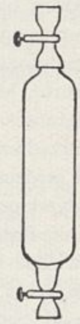
Takie doświadczenia zostały również wykonane[81]).

W przemyśle używano i używa się jeszcze aparatów, które pozwalają coprawda na szybki, ale zato zupełnie niedokładny pomiar lepkości.

Używa się również przyrządów w których mierzy się czas wypływu stałej objętości przez krótką rurkę (mniejwięcej 7 *mm*).

Najczęściej używa się lepkościomierzy Englera w Niemczech, Europie) Redwooda (w Anglji i kolonjach i „Saybolt Universal" (w Stanach Zjednoczonych).

We wszystkich trzech typach ciecz wypływa swobodnie do kolby, posiadającej na szyji kreskę, określającą normalną objętość.


Rycina 4c.

Przepływ nie podlega prawu Poiseuille'a i dlatego niema prostej zależności między spółczynnikami lepkości a czasami wypływów.

Stopnie Englera (iloraz z czasu wypływu normalnej objętości badanej cieczy i czasu wypływu tej samej objętości wody) nie są nawet w przybliżeniu równe lepkościom względnym.

Wartości otrzymane zapomocą tych trzech typów aparatów nie dają się ze sobą porównywać, spółczynników lepkości nie można z sobą wogóle porównywać, a tylko kinematyczne lepkości.

Herschel[82]) znalazł, że lepkość kinematyczną można przedstawić jako funkcję czasów *t*, znalezionych zapomocą znormalizowanych aparatów:

$$\frac{\eta}{\rho} = A\,t - \frac{B}{t};$$

A i *B* są stałemi aparatu, które znajduje się przez mierzenie czasów wypływu odpowiednich cieczy znormalizowanych.

Schiller[83]) zajmował się zagadnieniem oznaczania lepkości kinematycznych z pomiarów zapomocą krótkich rur, do których nie stosuje się prawo Poiseuille'a.

Mac Michael[84]) zbudował techniczny lepkościomierz obrotowy, jednak wyniki otrzymane nie zostały dotychczas podane w jednostkach absolutnych.

Michell[85]) zbudował aparat, opierający się na nowej zasadzie (badany olej wpływa do przestrzeni między powierzchniami kul, mierzy się czas przepływu), dotąd jednak rozporządzamy zbyt małym materjałem doświadczalnym, by móc w ostateczny sposób zbadać ten typ lepkościomierza.

(c. d.)

[74]) Cochius — lepkościomierz patrz Werner i Engelman Z. angew. Chem. **42**, 438 (1929); Kämpf i Schrenk Kunstseide **11**. 376 (1929); Schultz, Chem. Fabrik. 497 (1929).

[75]) Stange, Chem. Ztg. **30**, 643 (1906).

[76]) Lawaczek, pat. niem. 351890; Z. Ver. deut. Ing. **63**, 677 (1919).

[77]) W. P. Briggeman, Proc. Nat. Acad. Sci. **61**, 57 (1926).

[78]) Valenta, Chem. Ztg. 583 (1906).

[79]) J. Kiesskalt, Forsch. Arb. Gebiete Ingenieurw. 291 (1927).

[80]) F. Höppler, Chem. Ztg. **57**, 62 (1933).

[81]) patrz. G. Barr, Phil. Mag. (7) **1**, 395 (1926); W. N. Bond Phil. Mag. (7) **4**, 899 (1927) W. N. Bond i D. A. Newton, Phil. Mag. (7) **5**, 794 (1928).

[82]) W. H. Herschel, Bur. Stand. Technolog. Papers, Nr. 100 (1918), 112 (1918); 210 (1922).

[83]) L. Schiller, Z. angew. Math. und Mechanik, **2**, 96 (1922).

[84]) Mac Michael, lepkościomierze budują: Eimer i Amend New York, J. Ind. Eng. Chem. **7**, 961 (1922).

[85]) Michell, Engineer, **134**, 532 (1922); The mechanical Properties of Fluids, s. 119 London Blackie — Sons, Ltd. 1923.

Wrażenia z wycieczki do fabryk I. G. Farbenindustrie

Impressions de la visite des fabriques de la I. G. Farbenindustrie

T. W. JEZIERSKI

Zakład Chemji Organicznej Politechniki Warszawskiej

W pierwszych dniach maja wyruszyło z Warszawy na dwutygodniową wycieczkę do Niemiec, pod przewodnictwem profesora W. Iwanowskiego, kilku asystentów oraz dwudziestu kilku studentów Politechniki Warszawskiej. Wycieczka została zrealizowana dzięki staraniom profesora J. Turskiego, który uzyskał zgodę J. G. Farbenindustrie na zwiedzenie przez wycieczkę szeregu wielkich fabryk, należących do tego potężnego koncernu, położonych w okolicach Lipska, Frankfurtu, Mannheimu, Kolonji. Należy podkreślić wielką umiejętność personelu I. G. Farbenindustrie w pokazywaniu urządzeń i objaśnianiu procesów chemicznych, oraz poważne i serdeczne przyjęcie wycieczki ze strony Zarządu z panem dyrektorem generalnym Muehlenem na czele.

Bitterfeld, leżące w niewielkiej odległości od Lipska, to wielkie kopalnie odkrywkowe węgla brunatnego. Złoża tego surowca chemicznego zalegają pokładem grubości ok. 15 *m*, pod cienką, ok. 30 *m* grubości warstwą ziemi. Urządzenia na terenie kopalni pozwalają wydobyć do 30 000 *t*; obecnie kopalnia dostarcza ok. 12 000 *t* węgla dziennie. Węgiel przetransportowany do leżącej w pobliżu siłowni elektrycznej spalany zostaje pod kotłami o ciśnieniu 40 *atm* (obecnie buduje się tam kotły o ciśnieniu 100 *atm*). Siłownia dostarcza rocznie ok. miljarda KWG. Energja ta zostaje zużyta głównie w fabrykach I. G. Farbenindustrie leżących w pobliżu Lipska (np. Elektron-Süd, Wolfen).

Elektron-Süd prowadzi na wielką skalę elektrolizę chlorku sodowego. Obok tej fabryki znajduje się, niewielka rozmiarami, wytwórnia syntetycznych kamieni szlachetnych (metodą Verneuilla). Z tlenku glinowego samego, lub zmieszanego z odpowiedniemi tlenkami metali produkuje się piękne korundy, rubiny, akwamaryny i t. d. Sproszkowany tlenek glinowy sypie się powoli i rytmicznie na stożek szamotowy (ogrzewany u szczytu płomieniem tlenowodorowym) i stopiony narasta ku górze tworząc słupek wielkości palca. Tylko górna część tego słupka jest przezroczysta.

W Bitterfeld-Wolfen uczestnicy wycieczki zwiedzili fabrykę „Agfa", produkującą znane na całym świecie filmy foto- i kinematograficzne. Precyzyjność maszyn, urządzeń wentylacyjnych i świetlnych doprowadzono do wysokiej doskonałości. O rozmiarach produkcji „Agfa" może dać pojęcie ilość srebra — ok. 10 000 *kg* rocznie — które regeneruje się z odpadków, wycięć w taśmach filmowych.

„Agfa" związana jest z macierzystą fabryką sztucznego jedwabiu (metodą wiskozową), o rozmiarach zbliżonych do największych naszych wytwórni tego produktu.

Fabryki w Wolfen produkują kwas azotowy, utleniając w tym celu amoniak (katalityczne utlenianie). Większa część wytworzonego kwasu azotowego zobojętniona amoniakiem i zmieszana z kwaśnym węglanem wapniowym daję nawóz azotowy. Imponujący rozmiarami (60 000 *t* pojemności) skład na nawozy daję miarę możliwości wytwórczych.

Otrzymywany z fabryki kwasu azotowego w Wolfen azotyn sodowy, służy na miejscu do wyrobu barwników w ładnie skonstruowanej fabryce, gdzie proces idzie od góry — surowca, wdół — do gotowego barwnika. Znakomicie prowadzone suszenie, w wentylowanych pomieszczeniach, zaopatrzonych w odpowiednią regulację temperatury, daje piękne i jednorodne barwniki, których wytwarza się tu 3 — 4 tysięcy tonn rocznie. Miejscowa fabryka sztucznego lodu dostarcza ok. 100 000 *kg* tego materjału dziennie do fabryki barwników.

Zakłady Leuna pod Merseburgiem przerabiają dziennie do 15 000 tonn węgla brunatnego na gaz wodny, który służy jako materjał wyjściowy do syntezy amoniaku (metodą Habera i Boscha; ciśnienie 200 *atm*), benzyny (katalityczne uwodornienie węgla brunatnego) i alkoholu metylowego (katalitycznie z gazu wodnego).

Ilości pewnych zużytych surowców, lub otrzymanych produktów w Leuna: obok 15 000 *t* węgla brunatnego dziennie, 60 000 *kg* odpadkowej siarki z oczyszczalników w tym samym czasie i 24 000 *m* wody na godzinę, która przepływa lub zostaje zużyta w urządzeniach fabrycznych. Z liczb tych wynika, że zapewne znaczna część zapotrzebowania Niemiec na benzynę, a napewno całkowite potrzeby niemieckie na alkohol metylowy, nie mówiąc o amoniaku, są zaspakajane na drodze syntezy chemicznej.

Wzorowa (zbudowana w 1931 r.) fabryka barwników azowych znajduje się w Höchst pod Frankfurtem (dawniej Farbwerke: Meister, Lucius und Brünning). Zmechanizowane: ładowanie do kotłów reakcyjnych, mieszanie, spuszczanie gotowego barwnika na prasy filtracyjne i t. d., pozwalają osiągnąć produkcję 12 000 *t* barwników rocznie, posiłkując się zaledwie kilkudziesięciu pracownikami na jedną zmianę.

Równie pięknie i przejrzyście dla kierownictwa, tak, że z jednego miejsca można ogarnąć wzrokiem całość urządzeń, jest zbudowana sąsiednia fabryka środków lekarskich: antypiryny, piramidonu i t. p. I tu proces odbywa się pionowo: od surowca w górnej kondygnacji do gotowego materjału w dolnej części wytwórni.

Wielkie zakłady przemysłowe w Ludwigshafen pod Mannheimem (zajmują ok. 6 *km*) powierzchni) zaprezentowały swoje działy fabrykacji: kwasu siarkowego, azotowego, amoniaku i barwników dwuazowych, a także szereg fabryczek-laboratorjów, instalacyj doświadczalnych, np. garbarnię, papiernię, tkalnię, farbiarnię. Na otrzymanych skórach, papierze, tkaninach i t. d. prowadzi się badania co do wartości środków garbujących, barwników. Wystawione okazy wyfarbowanych skór, futer, papieru, a także różnorodne masy plastyczne i woski syntetyczne pozwoliły stwierdzić bardzo wysoki poziom techniki chemicznej.

Z fabryk w Leverkusen pod Kolonją uczestnicy wycieczki mieli możność zwiedzić fabrykę kwasu siarkowego (metodą kontaktową), z pomysłowemi łamaczami pirytu, transporterami, a następnie instalacjami do sulfonowania naftalenu i jego pochodnych, wreszcie obejrzeć olbrzymie pakownie i składy środków farmaceutycznych, których setki rodzajów wysyłanych jest do wszystkich części świata.

W każdej fabryce uczestnicy wycieczki mieli podane w krótkim i treściwym, kilkunastominutowym referacie to, co stanowić miało treść zwiedzanych urządzeń i procesu che-

micznego. Niejednokrotnie, w specjalnie zbudowanych, jak kino, salach wyświetlano schemat fabrykacji, zestawienie aparatów i t. d. a nawet (w Leverkusen) był demonstrowany mówiony film „Gespeicherte Sonnenenergie", który miał na celu wyjaśnić, w jaki sposób życiodajna energja słońca, zakumulowana przez rośliny i zwierzęta (głównie jako witaminy i hormony), wydobywana zostaje przez fabryki chemiczne w postaci środków lekarskich.

Liczby imponują wszystkim: sto kilkadziesiąt fabryk, sto kilkadziesiąt tysięcy pracowników fabrycznych, parę tysięcy dyplomowanych chemików i inżynierów, ok. dwu miljardów marek kapitału zakładowego. To Interessengemeinschaft Farbenindustrie, największy na świecie związek przemysłu chemicznego. Lecz dla chemika nie to stanowi główną treść podziwu, lecz organizacja. Nić mądrej organizacji przewija się wszędzie: widać ją w celowo zestawionych aparatach chemicznych, fabrycznych urządzeniach, gdzie wyzyskane jest każde miejsce, lecz z myślą o możności rozwoju, a bez potrzeby stłoczenia, lub w ułatwieniu orjentacji, gdy dziesiątki wzajemnie krzyżujących się przewodów gazowych, w odpowiednich miejscach, pomalowane są na różny kolor, w zależności od tego, czy płynie tym przewodem gaz wodny, czy para przegrzana, lub wodór i t. d. W wielkich zakładach, gdzie pracuje tysiące ludzi i gdzie dziennie przesuwa się dziesiątki tysięcy tonn surowców i materjałów gotowych, ruch jest ledwo widoczny, a, co się najbardziej rzuca w oczy, to montaż przy zużytych częściach i budowa nowych urządzeń fabrycznych. Dobra organizacja działa, jak wyregulowany zegarek. Nigdzie nie widać bieganiny, nie słychać zbędnego hałasu; jest we wszystlkiem celowość, wszystko zostało przewidziane w granicach możliwości.

Nietylko urządzenia ochraniające życie i zdrowie robotnika, lecz umieszczone liczne napisy strzegą go przed prądem wysokiego napięcia, kranem, który przesuwa ciężary, a nawet przed stopniem schodka, który jest w miejscu słabiej oświetlonym. Taka precyzyjna organizacja widoczna jest i w urządzeniach biurowych, co uczestnicy wycieczki mogli stwierdzić, zwiedzając centralę biur i zarządu I. G. Farbenindustrie we Frankfurcie nad Menem. Według informacyj, na życzenie odpowiednich osób, biura udzielają wiadomości w każdej dziedzinie produkcji, przetwórczości, wynalazków i t. p., związanych z przemysłem chemicznym, — w przeciągu 10 minut.

Organizacja taka może funkcjonować prawidłowo tylko tam, gdzie jest ugruntowane poczucie odpowiedzialności: wśród pracowników fabrycznych, laboratoryjnych nie widać osób pracujących z szalonym pośpiechem, ale i nigdzie nie widać bezczynnie tkwiących, lub chociażby opieszale pracujących, chociaż nie widać dozorców i nadzorców, pilnujących osób zatrudnionych w zakładach przemysłowych.

ZUSAMMENFASSUNG.

In den ersten Tagen des Monats Mai rückte unter der Leitung des Herrn Prof. Iwanowski eine Anzahl von Assistenten sowie über 20 Studenten der Technischen Hochschule Warschau zu einen zweiwöchentlichen Ausflug nach Deutschland aus. Das Zustandekommen des Ausfluges erfolgte dank der Bemühungen des Herrn Prof. Turski, welchem es gelungen war von der I. G. Farbenindustrie die Zustimmung zu erwirken zur Besichtigung einer Reihe dem gewaltigen Konzern der I. G. Farbenindustrie angehörender und in der Gegend von Leipzig, Frankfurt und Köln gelegener Fabriken durch die Ausflügler. Besonders hervorzuheben wäre an dieser Stelle die überaus grosse Gewandtheit des Personals der I. G. Farbenindustrie in der Vorführung der Einrichtungen und Erläuterung des Vorgangs der chemischen Prozesse. In dauernder Erinnerung wird den Ausflüglern der herzliche Empfang bleiben, welcher ihnen seitens der Verwaltung mit Herrn Generaldirektor Muehlen an der Spitze, zuteil wurde.

Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour

† **Dr. Tadeusz Sas-Nowosielski** zmarł we Lwowie dnia 4 września 1935 r. w wieku lat 52. Zmarły, którego prace szczególnie z dziedziny dokładnych analiz rop polskich znane są czytelnikom naszego pisma, był chemikiem firmy Standard Nobel S. A. w rafinerji w Libuszy i członkiem Komisji Przetworów Naftowych P. K. N.

Związek Chemików Polskich rozpoczął wydawnictwo swego Biuletynu Organizacyjnego. Redaktorem jest Dr. Antoni Morawiecki, długoletni prezes Związku. Biuletyn wypełniają informację o organizacji, składzie władz i pracach Związku oraz o studenckich Kołach Chemicznych. Adres redakcji: Warszawa, Krakowskie Przedmieście 66. Prenumerata roczna Zł. 2,50.

Naczelna Organizacja Inxynierów, W dniu 17 lipca r. b. zalegalizowany zsotał statut Naczelnej Organizacji Inżynierów R. P., w krócie „N. O. I.", członkami założycielami której są następujące związki i stowarzyszenia inżynierskie: 1) Związek Polskich Inżynierów Elektryków, 2) Związek Inżynierów Chemików R. P., 3) Stowarzyszenie Inżynierów Wychowanków Wydziału Mechanicznego Politechniki Warszawskiej, 4) Stowarzyszenie Inżynierów Mechaników Polskich, 5) Związek Polskich Inżynierów Kolejowych. 6) Związek Inżynierów Drogowych R. P., 7) Społeczne Zrzeszenie Inżynierów P. R., 8) Stowarzyszenie Architektów R. P., 9) Związek Polskich Inżynierów Budowlanych, 10) Stowarzyszenie Polskich Inżynierów Przemysłu Naftowego, 11) Polskie Towarzystwo Politechniczne we Lwowie. Powyższe Związki i Stowarzyszenia liczą ogółem około 6000 członków.

N. O. I. stając się reprezentacją ogółu inżynierów i wyrazicielką postulatów i dążeń stanu inżynierskiego w Polsce może mieć duży wpływ na kształtowanie się naszych stosunków społecznych, gospodarczych i socjalnych.

Sprawozdanie z posiedzenia Komisji Przetworów Naftowych P. K. N. (Lwów, 16.IV 35) ukazało się w szczegółowem opracowaniu w Przemyśle Naftowym 10, 325 (1935). W wyniku posiedzenia ustalono skład 32 subkomisje, które mają za zadanie opracowanie drugiego wydania Norm, w zakresie ustalenia metod badania oraz określenia właściwości produktów naftowych, tym razem dla wszystkich produktów naftowych.

Muzeum Przemysłu Chemiczno-Farmaceutycznego założono w r. 1920 przy Zakładzie Chemji Farmaceutycznej Uniwersytetu Poznańskiego (ul, Grunwaldzka 14). Zadaniem jego jest zbieranie nowoczesnych wyrobów przemysłu chemiczno-farmaceutycznego jak i kolekcjonowanie starych preparatów dla celów dydaktycznych i historycznych. Muzeum to, stworzone dla młodzieży studjującej (demonstracje podczas odczytów i wykładów) i dla szerokich rzesz aptekarskich i przemysłowych, jest otwarte podczas wystaw, zjazdów i zebrań naukowych.

Preparaty złożone w Muzeum służą równocześnie i do celów badawczych, a mianowicie przy porównaniu wartości preparatów (w wypadkach nadzwyczajnych, ekspertyzach sądowych itd., tylko po porozumieniu się z firmą).

Dyrekcja Zakładu prosi o przesyłanie kolekcyj preparatów, półfabrykatów względnie surowców, w opakowaniach oryginalnych (naczynia winny być zaplombowane, a do kolekcji dołączone specjalne poświadczenie identyczności preparatów oraz data wysłania) względnie w opakowaniach muzealnych dla pokazów wykładowych. Pokaźne ilości eksponatów zagranicznych, będą włączone do muzeum po 1. stycznia 1936 r. to też firmy polskie, dobrze by uczyniły nadsyłając swe eksponaty, przed, tym terminem, później bowiem zabraknąć może odpowiedniego miejsca.

Wystawa Drogowa, Warszawa, 7 — 22 września 1935. Staraniem Ligi Drogowej urządzono w Warszawie na Politechnice, (w gmachu Nowej Kreślarni i w ogrodzie) Wystawę Drogową, obejmującą całokształt tego zagadnienia tak obecnie dla nas ważnego. Cały nagromadzony na wystawie materjał podzielono na cztery grupy:

Grupa sprawozdawczo-statystyczna, obejmująca wykresy, fotografje i plany robórt drogowych, dokonywanych, względnie projektowanych w Polsce, a częściowo też i zagranicą.

Grupa przedsiębiorstw budowlanych, wyspecjalizowanych w budowie dróg a w szczególności nowoczesnych nawierzchni.

Grupa przemysłu, związanego z budową drogi, produkującego bądź to materjały budowlane, bądź też maszyny do budowy dróg.

Grupa motoryzacyjna, obrazująca dorobrek szeregu firm w dziedzinie motoryzacji i przemysłów z nią związanych.

Z eksponatów wystawionych najwięcej miejsca zajął a też i najbardziej zwracał uwagę materjał grupy pierwszej obrazujący roboty drogowe. Sala Ministerstwa Komunikacji, będąca właściwie wystawą dorobku Departamentu Dróg Kołowych tego Ministerstwa, objeła, obok szeregu modeli i map plastycznych, wykresy i plany wykonywanych i projektowanych robót. Jakkolwiek w Polsce daleko jest jeszcze do chociażby częściowego wypełnienia zakreślonego programu rozbudowy dróg, to jednak dorobek instytucji kierującej budową dróg w całym państwie przedstawia się bardzo poważnie, dając zwiedzającym możność zapoznania się z trudnościami, z jakiemi trzeba walczyć opracowując sposoby i kierunki rozwiązania tego zagadnienia.

Również i dorobek samorządów terytorjalnych w tej dziedzinie jest niemały. Pierwsze miejsce zajęły tutaj eksponaty Śląskie, dowodzące, że województwo to pod względem drogowym dorównuje krajowi tak wysoko stojącemu jak Belgja. Inne samorządy, jak np. powiat morski oraz samorządy miejskie, a w pierwszym rzędzie Warszawa i Kraków wykazały swemi eksponatami, że dążą stale wszelkiemi siłami do poprawy i unowocześnienia swych arteryj komunikacyjnych. Dział eksponatów wojskowych obejmował modele mostów i dane o akcji wojska w czasie powodzi. W sali tej zwracały uwagę plansze i modele przedstawiające znaczenie dróg w różnych epokach ludzkości oraz eksponaty obejmujące historyczny rozwój komunikacji drogowej w Polsce.

Do tego działu wystawy należą również eksponaty grupy niemieckiej, przedstawiające tamtejszy rozwój drogownictwa. Na specjalną uwagę zasłużyły mapy i tablice statystyczne wykazujące wpływ rozbudowanej sieci dróg i autostrad na rozwój wszystkich dziedzin życia gospodarczego.

Działy studjów i prac naukowo-badawczych wystawy reprezentowane były również przez kilka instytucyj. Związek Członków Polskich Kongresów Drogowych wystawił obok kompletu swych wydawnictw z miesięcznikiem ,,Wiadomości Drogowe" na czele również kompletny zbiór wydawnictw polskich od roku 1918 ze wszelkich dziedzin związanych z budową, utrzymaniem i prawodawstwem dróg.

Drogowy Instytut Badawczy przy Politechnice Warszawskiej obok statystyki swych prac dał pokaz różnych materjałów, stosowanych do budowy dróg, w różnych fazach badań. Komplet wydawnictw D. I. B. obejmujących przeważnie sprawozdania z prac badawczych i prace normalizacyjne Komisji Drogowej P. K. N. pracującej na terenie Instytutu dał obraz całokształtu działalności tej placówki.

Laboratorjum Drogowo-Budowlane Politechniki Lwowskiej, w osobnym pokoju, dało również zestawienie swych prac i możliwości. O konieczności istnienia tego rodzaju placówek świadczy stoisko Województwa Śląskiego, w którem ma swoje miejsce tamtejsze laboratorjum drogowo-badawcze, kontrolujące materjały, stosowane do budowy dróg na tamtejszych terenach.

Dział pedagogiczny dla przygotowań nowych pracowników drogowych reprezentowała Katedra Budowy Dróg i Robót ziemnych Politechniki Warszawskiej, wystawiająca szereg projektów dyplomowych obejmujących rozwiązania różnych typów dróg. Obok tego Państwowa Szkoła Drogowa wystawiła prace swych uczniów. Rozwijająca się u nas akcja S. O. M. organizująca ,,Drużyny Junaków", pracujących w dużej mierze przy robotach drogowych, dała również obraz swych prac

Grupa przedsiębiorstw budowlanych, obok stoisk zawierających fotografje z robót, wycinki z wykonywanych nawierzchni, dała pokaz próbnych odcinków nawierzchni różnych systemów. Zwracają tu uwagę bruki kostkowe rozmaite asfalto-betony, nawierzchnie z rusztu żelaznego wypełnionego ,,Limbitem" (grysem asfaltowanym) oraz z impregnowanej kostki drewnianej i szereg innych. Pokaz ten pozwolił zwiedzającym na zorjentowanie się w zaletach i wadach różnych systemów budowy nawierzchni.

Wystawa przemysłu, związanego z budową dróg objęła eksponaty szeregu kamieniołomów, dostarczających kruszywa i kostki kamiennej do budowy dróg. Duży postęp wykazuje tu produkcja t. zw. grysów szlachetnych, stojąca na bardzo wysokim poziomie. Fabryki lepiszcz cementowych asfaltowych i smołowych również miały swe miejsce na wystawie. Przemysł maszyn do budowy dróg był reprezentowany zarówno eksponatami produkcji krajowej jak również szeregiem eksponatów niemieckich, przedstawiających najnowsze konstrukcje tej dziedziny.

Grupa przemysłu motoryzacyjnego objęła szereg firm wyrabiających części samochodowe, instalacje elektryczne do

samochodów i wyroby gumowe. Przemysł budowy samochodów, będący dopiero w początkowem swem stadjum, obejmuje stoisko P. Z. Z. (samochody ,,Polski Fiat", motocykle C. W. S.), firmę S. M., która rozpoczęła produkcję średniej wielkości motocykli. Ponadto wystawiono prototyp małego samochodu turystycznego polskiej konstrukcji: M. W., wykonany całkowicie w kraju.

Całość tej wystawy dała piękny przegląd całokształtu tej tak ważnej w gospodarstwie narodu i państwa dziedziny.

Metoda otrzymywania syntetycznych alkoholi z mieszanin gazów pod zwykłem ciśnieniem.

W styczniowym numerze czasopisma angielskiego ,,*Fuel*"[1]) podany jest referat J. Christesco, wygłoszony uprzednio na trzecim Kongresie Ogrzewania Przemysłowego w Paryżu w r. 1933, o nowej metodzie otrzymywania alkoholi syntetycznych z mieszanin gazów.

Jak wiadomo, wszystkie dotychczas znane metody otrzymywania paliw ciekłych z mieszanin gazów wymagały stosowania znacznych ciśnień, a więc skopmplikowanej aparatury.

Cechą charakterystyczną nowej metody, chronionej patentem rumuńskim z 17 marca 1933 r. Nr. 21598[2]), jest możność otrzymywania alkoholi syntetycznych pod zwykłem ciśnieniem.

Zastrzeżenie patentowe zostało przesłane p. Audibertowi do Société Nationale de Recherches sur le Traitement des Combustibles, wraz z dokładnemi wyjaśnieniami, pozwalającemi sprawdzić doświadczenie.

Zasada, na której wynalazek się opiera, jest nader prosta: mieszaninę gazów przepuszcza się pod zwykłem ciśnieniem przez wrzącą wodę, w której zanurzony jest katalizator.

Aparatura doświadczalna składa się z dwóch komór ogrzewanych elektrycznie, przedzielonych dziurkowaną blachą metalową. Dolna komora wypełniona w 2/3 wodą dystylowaną, zawiera katalizator w postaci sproszkowanych metali lub tlenków metali. W górnej komorze znajduje się dodatkowy katalizator. Mieszanina gazów przechodzi przez gazomierz, dolną komorę, w której zachodzi główna reakcja, następnie przez górną komorę, chłodnicę, do kondensatora; gazy nieskondensawane po przejściu przez płóczki zawracane są z powrotem do aparatury. Ciecz otrzymana przy kondensacji par jest poddawana dystylacji, celem oddzielenia alkoholi.

Metoda daje dobre wyniki zarówno przy utlenianiu, jak też przy uwodornieniu.

Jako przykład podaje autor doświadczenie z metanem, który przeprowadza bezpośrednio w alkohol metylowy, lub też działając nań powietrzem i parą wodną, zamienia na gaz wodny, zawierający znaczne ilości wodoru, a następnie z gazu tego otrzymuje w swym aparacie alkohol etylowy.

Mieszaninę gazów (3 objętości metanu i 1 objętość powietrza) wprowadza do dolnej komory swego aparatu, zawierającej, jak wiadomo, wrzącą wodę oraz katalizator (tlenki metali, metale sproszkowane). W górnej komorze znajdują się granulowane tlenki metali. Ponieważ obok alkoholu metylowego mogą powstawać również inne produkty reakcji: aldehydy, metylal i t. p., autor dobiera specjalne katalizatory, mianowicie w dolnej komorze nadtlenek ołowiu, w górnej — tlenek miedzi i otrzymuje wtedy czysty alkohol metylowy.

Tworzenie się alkoholu metylowego autor tłómaczy następującemi reakcjami:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$$
$$CO + 3H_2 = CH_3OH + H_2$$

Teoretycznie z 1 m^3 mieszaniny metan — powietrze otrzymać można 140 g alkoholu metylowego; w praktyce otrzymuje się 80 g t. j. wydajność około 57%.

W tym samym aparacie autor otrzymuje alkohol etylowy, uwodarniając CO_2.

Z 1 m^3 mieszaniny (2 obj. wodoru i 1 obj. dwutlenku węgla) otrzymuje 90 g alkoholu etylowego. Jako katalizator służy węgiel drzewny, traktowany uprzednio roztworem sody kaustycznej, oraz tlenki metali, np. mieszanina tlenków kobaltu i cynku.

Reakcja zachodzi również przy użyciu jednakowych ilości wodoru i dwutlenku węgla.

Alkohol etylowy, otrzymany drogą syntezy, może być następnie utleniony na aldehyd.

Autor przeprowadził doświadczenia w gazowni miasta Timisoara w Rumunji.

Gaz mieszany o składzie:

CO_2	4,2%
CO	31,3
H_2S	1,1
O_2	0,2
H_2	36,2
CH_4	3,5
N_2	23,5

wprowadzono do wyżej opisanego aparatu i w obecności katalizatorów otrzymywano z 1 m^3 gazu — 85 g alkoholu etylowego.

Doświadczenia powyższe świadczą, zdaniem autora, o możności otrzymywania na skalę przemysłową alkoholi syntetycznych z metanu, gazu generatorowego, miejskiego, oraz gazów otrzymywanych przy procesach spalania. *H. S.*

Węglik boru tańszy od karborundu. W październiku roku ubiegłego na ,,National Metal Exposition" w Nowym Yorku wystawiała ,,Norton Company" próbki węgliku boru otrzymywanego na skalę techniczną w piecach oporowych. Materjał wykazuje skład zbliżony do wzoru B_4C i ma postać krystaliczną. Fabrykacja jego ma być tańsza aniżeli węglika krzemu tak, że zamierzone jest użycie tego materjału w postaci papierów do ścierania powierzchni metali.

Jak wiadomo twardość węglika boru zbliża się do twardości diamentu; przewyższa on pod tym względem korund oraz węglik krzemu. Ponieważ topi się on przy $2500^0 — 2600^0$, bez większych trudności przeto można z niego wyrabiać niektóre przedmioty użytkowe jak drutownice, w miejsce diamentowych lub końcówki dla dysty w przyrządach do czyszczenia metali strumieniem piasku.

Nowe międzynarodowe przepisy o przewozie materjałów zapalnych i palnych cieczy weszły w życie od 1.V b. r. Oddruk tych przepisów znajdujemy w ,,Przemyśle Naftowym" zeszyt 11, 1935 r.

Sprawozdanie z czynności Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen) za rok 1934 wyszło z pod prasy. Ze zwięzłego tego sprawozdania przebija znaczne ożywienie gospodarcze. Służba informacyjna o źródłach za-

[1]) J. Christesco. ,,A Method of Obtaining Synthetic Alcohols from Mixtures of Gases" Fuel 24, z. 1, 2, 3, (1935).

[2]) Prawa zastrzeżone we wszystkich krajach.

Landwirtschaft. Drezno — Lipsk 1935. Nakład Teodor Steinkopff. XV + 264 str. ósemki; cena RM. 15.— w oprawie RM. 16.— (obecnie RM. 12.—.)

Praca dzieli się na część teoretyczną, część metodyczną i zastosowanie techniczne. Już fakt, że część teoretyczną rozpoczyna autor od wykładu elektrolitycznej dysocjacji i zastosowania prawa działania mas do jej zjawisk dowodzi, że zamiarem autora nie było napisanie monografji dla specjalistów lecz niejako kompletnego wycinka podręcznika o „p_H". Po rozdziale o elektromotoryczem działaniu jonów i nernstowskiej zależności potencjału elektrod od koncentracji jonów oraz o elektrodzie wodorowej przechodzi autor do prac S. P. L. Sörensena i wprowadzonegoprzezeń pojęcia p_H, dalej do buforów i działania wskaźnikowego i opartej na nim kolorymetrji p_H, wreszcie do elektrody chindydronowej. Następnie omawia autor powody szczególnego stanowiska jonów wodorowych i znaczenia ich pomiaru a w związku z tem nowsze teorje elektrolitycznej dysocjacji nowe definicje kwasu i zasady ich mocy.

Dalsze 52 strony poświęca autor opisowi metod pomiaru p_H. Po wstępie elektrometrycznym opisane są elektrody kalomelowa, chinhydronowa, wodorowa, antymonowa i szklana oraz metody pomiarów za ich pomocą. Rozdział ten zamyka opis metod kalorymetrycznych.

Trzecia techniczna część książki przedstawia zależność mnogich zjawisk ważnych w technice od stężenia jonów wodorowych. Znajdują tu przykładowe omówienie związki p_H z niejedną dziedziną jak np. czyszczenie syropów cukrowych, wyrób karmelków, twardnienie żelatyny, korozja murów, żelaza, odklajstrowanie tkanin, bejcowanie skór, przechowywanie zielonej paszy, wyrób insuliny, wypiek chleba z pszenicy kiełkującej, dojrzewanie serów, diastaz w miodzie i mące, przechowywanie jaj, preparaty hromonowe, czyszczenie wód, klejowanie papieru, problemy barwy barwników, garbników, czekolady, fabrykacja drożdży prasowanych, azotobakter, psucie się piwa, chleba, polepszanie wydatku i sprawności gorzelń, wody odpływowe w rybactwie, zapalenie wymion krów, węgiel aktywny, podpuszczka, konserwy.

Jak widać z zakresu zastosowań książka, której największą zaletą jest jasny i histotrycznie poparty wykład w części pierwszej, ma widoki na bardzo szeroki zasięg. Szczególnie przemysły organiczne i rolne mogą wiele skorzystać z zapoznania się ich chemików z tą metodą. *L. S.*

Inż. B. Nawrocki. „*Wzorcowa metoda ustalania kosztów własnych*". Warszawa (rok nie podany;). Wyd. „Ligi Pracy" Nr. 67. Str. 64. Ryc. 5. Cena zł. 2.

Polityka gospodarcza, skłaniająca się nietylko u nas w coraz szerszym zakresie do interwencjonizmu, opiera swoje wnioski co do tego, czy, kiedy i jak należy wpłynąć na kształtowanie się zjawisk gospodarczych, na danych, których ścisłość podlega dyskusji. Dane te wywierające wpływ na decyzję, opierają się na różnorodnych metodach ustalania kosztów własnych i rentowności poszczególnych zakładów branż i odcinków życia gospodarczego.

W tych warunkach zagadnienie wzorcowych metod ustalania kosztów własnych w zakresie jak najszerszym stało się palącą koniecznością. Jest to łagodna forma interwencjonizmu nie krępująca zbytnio wytwórczości i wymiany, dająca przytem możność porównania istotnego stanu gospodarczego i rzeczywistej rentowności poszczególnych wytwórni.

To też na czasie jest praca inż. Benedykta Nawrockiego, który w sposób treściwy i dostępny, świadczący o głębokiej znajomości przedmiotu, oświetla to zagadnienie na tle naszych warunków i na tle referatów i rozpraw ostatniego Międzynarodowego Kongresu Naukowej Organizacji.

Pierwsza ta praca w języku polskim na tak aktualny i żywotny temat zasługuje na to, by znalazła żywy oddźwięk w naszym świecie gospodarczym. *St. G.*

Inż. St. Ochenduszko. *Krytyka kompensacji w analizatorach gazów*. Lwów 1933, str. 16; 8⁰). Odbitka z „Czasopisma Technicznego".

Chodzi o „analizatory" t. j. aparaty do analizy gazów, które posiadają urządzenie kompensacyjne Petterssona.

Na podstawie rachunków fizykalnych ocenia autor błędy mogące wyniknąć przy analizach gazów skutkiem różnic stosunku wilgotności gazu w miernicy (przed i po absorbcji) do wilgotności gazu w kompensatorze. Analizy wykonane z Dr. Jurkiewiczem wykazały, że różnice z tego źródła mogą sięgać 10 *mm Hg*. Autor widzi dwie drogi: 1) mierzyć zupełnie suchy gaz przy suchym kompensatorze, co zmusza do osobnego długotrwałego (25 *min*) suszenia gazu, 2) mierzyć mokry gaz przy mokrym kompensatorze, przyczem osiągalna dokładność ze względów zasadniczych nie może przekroczyć 0,1 %. *ls.*

Bezpieczeństwo i Higjena Pracy. Pod tym tytułem wychodzi obecnie od 1 lipca dawny „*Przegląd Fabryczny*" jako organ publikacyjny Koła Inżynierów Bezpieczeństwa Pracy przy Stowarzyszeniu Techników Polskich wWarszawie poświęcony odtąd wyłącznie tej dziedzinie. Czasopismo to jest zalecone okólnikiem Ministerstwa Opieki Społecznej oraz okólnikiem Centralnego Związku Przemysłu Polskiego. Adres administracji Warszawa, Żórawia 27, m. 35. Redaktorem pisma jest w dalszym ciągu dypl. inż. Mieczysław Rzęcki.

Werkzeugmaschinen. *Spezialwörterbuch in sechs Sprachen f. d. Besuch d. Technischen Messe in Leipzig*. Maschinenschau G. m. b. H. cena RM. 2.50.

Słownik niemiecki, angielski, francuski, włoski, hiszpański i rosyjski w układzie rzeczowym, lecz zaopatrzony w alfabetyczne rejestry w każdym z języków. Przykład zręcznej propagandy, który mógłby znaleźć naśladownictwo i w naszych targach dorocznych.

Kalendarz Malarski wydany przez Związek Fabryk Farb i Lakierów w Polsce, dla głównych swych odbiorców: malarzy i lakierników. Sposób zdrowej propagandy polegający na dobrej służbie dla klijenta. Zawiera szereg potrzebnych informacyj, dobrych rad i pouczeń oraz tablice kalkulacyjne. Na końcu dodano Słowniczek Malarski podający nazwy polskie na materjały malarskie. *ls.*

Kalendarz Spawalniczy *Nr.* 3. *Lutospawanie*; wyd. firmy Perun. „Kalendarjum" jest dobrym pretekstem do rozdania pożytecznego wykładu o lutospawaniu, który zajmuje połowę książki. Broszura w ten sposób propagowana odda duży pożytek przedsiębiorczemu spawaczowi, że wskażę tylko dla przykładu na możliwość naprawienia tą techniką pękniętych dzwonów spiżowych. Resztę książeczki (1/3) zajmuje katalog firmy.

Drukarnia Techniczna, Sp. Akc., Warszawa, Czackiego 3/5, tel.: 614-67 i 277-98.